



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta strojní



VLASTNOSTI TENKÝCH UHLÍKOVÝCH VRSTEV PŘIPRAVOVANÝCH METODOU PECVD

Diplomová práce

Studijní program: N2301 - Strojní inženýrství
Studijní obor: 2303T002 - Strojírenská technologie
Autor práce: **Bc. Jan Koutecký**
Vedoucí práce: Ing. Pavlína Hájková, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechanical Engineering ■

PROPERTIES OF THIN CARBON FILMS PREPARED BY PECVD

Diploma thesis

Study programme: N2301 - Mechanical Engineering
Study branch: 2303T002 - Engineering Technology
Author: **Bc. Jan Koutecký**
Supervisor: Ing. Pavlína Hájková, Ph.D.



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Koutecký**
Osobní číslo: **S11000900**
Studijní program: **N2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Strojírenská technologie**
Název tématu: **Vlastnosti tenkých uhlíkových vrstev připravovaných metodou PECVD**
Zadávací katedra: **Katedra materiálu**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Provedte odbornou rešerši na téma - plasmové technologie, depozice tenkých uhlíkových vrstev, alergie na materiály v kontaktu s lidskou tkání, biokompatibilita, normy pro hodnocení uvolňování alergenních prvků.
2. Seznamte se s měřicími technikami ICP-OES, SEM, AFM.
3. Seznamte se s plazmovou technologií PECVD pro depozice tenkých uhlíkových vrstev.
4. Připravte tenké uhlíkové vrstvy metodou PECVD se změnou tloušťky na substráty z lékařské oceli 316L.
5. Provedte hodnocení vyluhovatelnosti niklu metodou ICP-OES.
6. Provedte hodnocení morfologie a tloušťky vrstev pomocí AFM.
7. Provedte hodnocení integrity povrchu pomocí SEM.
8. Vyhodnoťte vlastnosti připravených vrstev.
9. Vyhodnoťte korelaci naměřených výsledků.

Rozsah grafických prací: dle potřeby
Rozsah pracovní zprávy: 40 - 50 stran
Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická
Seznam odborné literatury:

- [1] SHUL, R.J.a S.J.PEARTON. Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques, Springer; 2000 edition, ISBN-10: 3540667725, ISBN-13: 978-3540667728
- [2] PRELAS, M. A., G.POPOVICI a L.K. BIGELOW. *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*. CRC Press. 1997. ISBN 0-8247-9994-1
- [3] ZHANG, S. *Biological and Biomedical Coatings Handbook: Applications*. CRC Press. 2011. ISBN 978-1-4398-4996-5
- [4] KLUSÁK, O. *Biokompatibilní materiály na bázi kovů a jejich aplikační využití*. Bakalářská práce. Brno: VUT 2010
- [5] MORAVEC, H., J.FOJT, V. FILIP a L. JOSKA. Modifikace povrchu titanu pro medicínské aplikace. *Chem. Listy* 108, 40-45 (2014)

Vedoucí diplomové práce: Ing. Pavlína Hájková, Ph.D.
Katedra materiálu

Datum zadání diplomové práce: 27. října 2014
Termín odevzdání diplomové práce: 15. května 2015

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan



prof. Ing. Petr Louda, CSc.
vedoucí katedry

V Liberci dne 27. října 2014

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 - školní dílo. Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL. Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tom- to případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše. Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem. Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Poděkování

Touto cestou bych chtěl především poděkovat Ing. Pavlíně Hájkové, Ph.D. za odborné vedení mé diplomové práce, za trpělivost a čas, který mi věnovala. Dále bych chtěl poděkovat svému konzultantovi Ing. Lukáši Voleskému, který mi byl nápomocen při depozici vrstev, za jeho rady a vedení při vypracovávání pokusů a měření. Dále bych chtěl poděkovat všem zaměstnancům Katedry materiálů technické univerzity v Liberci za podporu a pomoc při vypracovávání diplomové práce. Velké poděkování patří panu Mgr. Jiřímu Čmelíkovi, Ph.D., zaměstnanci Výzkumného ústavu anorganické chemie, a.s. v Ústí nad Labem za provedení analýz pomocí ICP-EOS. Velké díky patří babičce, celé mé rodině, přátelům a především mé přítelkyni za podporu a trpělivost při psaní této práce.

Anotace

Cílem této diplomové práce bylo seznámit se a vypracovat podrobnou rešerši dle zadání, dále pak pomocí metody plazmové depozice z plynné fáze (PECVD), vytvořit sérii DLC (Diamond like carbon) vrstev s různou tloušťkou na substrátu z lékařské oceli AISI 316 L. Tyto vrstvy byly následovně podrobeny testu vyluhovatelnosti, při kterém bylo zkoumáno, zda vrstvy působí jako bariéra pro prvky ze substrátu (především pro alergenní Ni). Dále byla zkoumána morfologie a integrita deponovaných vrstev pomocí AFM, SEM a adheze vrstev. Pomocí kalotestu byly zjištěny tloušťky vrstev. U vrstev bylo zjištěno chemické složení povrchu pomocí EDS analýzy. Diplomová práce je členěna na základní části – úvod, teoretickou část, použité experimentální metody a přístroje, výsledky experimentů, diskuzi a závěr.

Annotation

The aim of this thesis was to get acquainted and to develop a detailed search according to the assignment, then using the method of plasma vapor deposition (PECVD), create a series of DLC (Diamond Like Carbon) layers with different thickness on a substrate of medical steel AISI 316 L. These layers were subsequently subjected to a test for leaching, in which it was examined whether the layer acts as a barrier for the elements from the substrate (particularly for allergenic Ni). It was also examined the morphology and integrity of the deposited films using AFM, SEM and adhesion layers. Kalotest identified thicknesses. For films, it was found the surface chemical composition by EDS analysis. The thesis is divided into basic parts - introduction, theoretical part, the experimental methods and devices, experimental results, discussion and conclusions.

Klíčová slova

DLC, PECVD, vyluhovatelnost, AISI 316 L, bariérová vrstva, tenké vrstvy

Key words

DLC, PECVD, leachability, AISI 316 L, barrier layer, thin layers

Seznam použitých zkratk a symbolů

m	Hmotnost [kg]
v^2	Střední kvadratická rychlost částice [m/s^2]
K	Boltzmannova konstanta [J/K]
T	Termodynamická teplota [K]
m_e	Hmotnost elektronu [kg]
H	Planckova konstanta [J.s]
E_{ion}	Ionizační energie [J]
n	Hustota nabitých částic [m^{-3}]
e	Náboj elektronu [C]
ϵ_0	Permitivita vakua [F/m]
SE	Sekundární elektrony
PE	Primární elektrony
BSE	Zpětně odražené elektrony
TiO_2	Oxid titaničitý
Ar	Argon
Fe	Železo
H_2	Vodík
Cr	Chrom
Mo	Molybden
C	Uhlík
CVD	Chemical Vapour deposition – Chemická depozice z plynné fáze

PECVD	Plasma-enhanced chemical vapor deposition – plazmatem aktivovaná chemická depozice z plynné fáze
CH ₄	Metan
O ₂	Kyslík
C ₂ H ₂	Ethyn
DC	Stejnoseměrný proud (z angl. Direct current)
VF	Vysoko-frekvenční
RF	Radio-frekvenční
DLC	Diamond like carbon
HNO ₃	Kyselina dusičná
HF	Kyselina fluorovodíková
STM	Scanning Tunneling Microscope - Řádkovací tunelový mikroskop
SEM	Scanning electron microscope - Rastrovací elektronový mikroskop
AFM	Atomic force microscopy – Mikroskopie atomárních sil
ICP – OES	Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ppm	Parts per milion (1%=10000 ppm)
scm	Standard cubic centimeters per minute [cc/min]
ν	Frekvence světelného vlnění [s ⁻¹]
c	Rychlost světla ve vakuu [m/s]
λ	Vlnová délka světla [m]
Ra	Drsnost [nm]
RMS (Rq)	Střední kvadratická hodnota drsnosti [nm]

Obsah

1 Úvod.....	13
2 Teoretická část	14
2.1 Plazma	14
2.1.1 Definice plazmatu	16
2.2 Plazmové technologie.....	19
2.3.1 Metoda CVD – Chemická depozice z plynné fáze	24
2.3.2 Metoda PVD - Fyzikální depozice z plynné fáze	25
2.3.3 PECVD- Plazmochemická depozice z plynné fáze	26
2.3.3.1 PECVD s buzením mikrovlnným generátorem	27
2.3.3.2 PECVD s radio-frekvenčním buzením	28
2.4 Diamond – like carbon (DLC).....	29
2.4.1 Uhlík	29
2.4.1.1 Popis ternárního fázového diagramu	33
2.4.2 DLC.....	34
2.4.2.1 Vlastnosti DLC vrstev.....	34
2.5 Biokompatibilita	38
2.5.1 Testování biokompatibility materiálů	39
2.5.1.1 In vitro testy	40
2.5.1.2 In vivo testy.....	41
2.6 Alergie na materiály v kontaktu s lidskou tkání	42
2.6.1 Alergeny odpovědné za vznik ekzému	42
2.6.2 Alergie na nikl.....	43
2.6.3 Chrom	44
2.6.4 Kobalt.....	44
2.7 Kovové materiály využívané pro tvorbu implantátů	45
2.7.1 Korozi-vzdorná ocel AISI 316 L – ČSN 17 349	47

2.7.2 Slitiny typu Co-Cr-Mo	47
2.7.3 Slitiny na bázi titanu	48
3 Stanovení cílů	49
4 Experimentální část.....	50
4.1 Použité experimentální metody a materiály	50
4.1.1 Materiál substrátu.....	50
4.1.2 PECVD aparatura.....	51
4.2 Hodnocení morfologie a integrity povrchu	54
4.2.1 Mikroskopie atomárních sil (AFM)	54
4.2.2 SEM – Rastrovací elektronový mikroskop	57
4.2.2.1 Detektory SEM	60
4.2.2.2 EDS analýza	61
4.3 Hodnocení adheze a tloušťky vrstev	63
4.3.1 Scratch test	63
4.3.2 Kalotest	64
4.4 Hodnocení vyluhovatelnosti	66
4.4.1 Normy pro uvolňování alergenních prvků	66
4.4.2 ICP-EOS	70
4.4.2.1 Princip metody	71
4.4.2.2 Odečtení emisních spekter	72
4.4.2.3 Spektrální rozklad emitovaného záření.....	74
4.4.2.4 Detektory.....	75
4.4.2.5 Využití ICP-OES	75
5 Metodika experimentů	78
5.1 Příprava vzorků	78
5.2 Depozice uhlíkových vrstev	80
5.3 Testování vyluhovatelnosti.....	84

6 Výsledky experimentů	86
6.1 Morfologie a integrita povrchu uhlíkových vrstev	86
6.1.1 AFM – Atomic Force Microscopy	86
6.1.2 SEM – Rastrovací elektronová mikroskopie a EDS analýza	95
6.2 Hodnocení tloušťky vrstev – Kalotest	101
6.3 Hodnocení adheze vrstev – Scratch test	103
6.4 Vyluhovatelnost alergenních prvků	105
6.4.1 Vyluhovatelnost vzorků řady A	106
6.4.2 Vyluhovatelnost vzorků řady B	106
6.4.3 Vyluhovatelnost vzorků řady C	107
7 Diskuze	108
8 Závěr	111
9 Seznam použité literatury	112

1 Úvod

Plazma a plazmatické technologie jsou s lidstvem spojeny již od prvopočátku. Oheň, který je přírodním plazmatem, v pravěku pomáhal prvním lidem přežít v těžkých podmínkách. Rozdělávat oheň a jeho pomocí si chránit život či upravovat potravu, to bylo prvním praktickým využitím plazmatu, které lidstvo poznalo. S postupem času a rozvojem společnosti po vědecké stránce, se dospělo až do dnešní doby, kdy jsou plazma a plazmatické technologie využívány v mnoha různých odvětvích života. Plazmatické úpravy povrchů válců motorů za účelem snížení tření, plazmově připravované tenké vrstvy s fotokatalytickými vlastnostmi, neonová světla a mnoho dalších může být příkladem. Jedním z oborů, kde plazmatické metody prodělávají velký růst, je medicína. Pomocí metod plazmové depozice byly například vytvořeny antibakteriální vrstvy, které jsou schopny s úspěchem bojovat proti bakteriím, které jsou odolné vůči jiným přípravkům.

Alergie lidí na kovové materiály je hlavním důvodem, proč byla tato práce napsána. Velké množství populace je v dnešní době alergické na kovové výrobky obsahující nikl. Prstýnky, náušnice, knoflíky a mnoho dalších věcí obsahuje nikl a dotyční lidé si musí dávat velký pozor, aby nepřišly do styku s takovýmito předměty. Dalšími výrobky, které obsahují nikl jsou tělní implantáty. Tyto jsou dávány do lidského těla za účelem zlepšení fyzického stavu, problém ovšem nastává v momentu, kdy je člověk na nikl, či jiný prvek obsažený v implantátech alergický. V tom případě se začne tělo bránit a implantát nepřijímá, což vede k zdravotním problémům a ve finále až k případné reoperaci. Proto jsem se v této práci pokusil, pomocí plazmově připravovaných uhlíkových vrstev metodou PECVD dokázat, že vrstva uhlíku deponovaná na substrát z lékařské oceli AISI 316 L dokáže zabránit vylučování niklu ze substrátu do zkušebního roztoku (fyziologický roztok v našem případě) potažmo do lidské tkáně. Diplomová práce je rozdělena do několika částí. Na část teoretickou, kde jsou rozebrány teoretické základy potřebné pro úspěšné vytvoření uhlíkových vrstev. Dále je součástí této části i přehled využitých zkušebních a výzkumných metod. V další části diplomové práce je popsána metodika přípravy vzorků, postup depozice vrstev, popis testů vyluhovatelnosti. V další části této studie následuje přehled naměřených výsledků, které jsou poté diskutovány a vyhodnoceny. Diplomová práce je ukončena závěrečným hodnocením a přiloženým seznamem použité literatury.

2 Teoretická část

2.1 Plazma

V pozemských podmínkách se s přirozeným plazmatem setkáváme jen zřídka, například u blesku (Obr. 2.1), ohně, polární záře aj., tyto formy plazmatu mají však malou životnost díky své velké energetické náročnosti (vysoká teplota, tlak, záření apod.) nebo u uměle vytvořených výbojových zdrojů světla či u moderních plazmových technologií. Proto všeobecná představa o plazmatu bývá dosti mlhavá a nepřesná, přestože téměř všechna hmota ve vesmíru je právě v tomto stavu. Jedná se o veškerou hmotu hvězd (Obr. 2.2) i o většinu hvězdné hmoty a zbytek hmoty kosmu tvoří již jen drobné „smetí“. Částmi toho „smetí“ jsou všechny planety, planetky, asteroidy, tedy mezi nimi i naše Země.[1,2]



Obr.2.2- Souhvězdí Kasiopea [11]



Obr. 2.1-Blesk [12]

Zjednodušeně řečeno je plazma ionizovaný plyn. Aby však mohl být ionizovaný plyn nazýván plazmatem, musí splňovat určitá kritéria, ta budou dále specifikována v textu. Mezi nabitě částice nepatří pouze protony a elektrony, směs částic, které dohromady tvoří plazma, je velmi různorodá:

- Elektrony
- Kationty
- Anionty (omezené množství)
- Radikály
- Neionizované molekuly a atomy
- Excitované molekuly a atomy
- Kvanta elektromagnetického záření (fotony) různých vlnových délek,...

Ionty a radikály vznikají díky vzájemným srážkám částic plazmatu. V plynu v tepelné rovnováze se vyskytují částice všech rychlostí, jejich distribuci popisuje Maxwellovo rozdělení. Střední kinetická energie částic E_{st} (v 1D systému) je popisována vztahem (1):

$$E_{st} = \int m \cdot v \cdot dv = m \int v \cdot dv = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = \frac{1}{2} \cdot k \cdot T \quad (1)$$

V třírozměrném systému platí:

$$E_{st} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T \quad (2)$$

Kde: m.....hmotnost částic [kg]

v^2střední kvadratická rychlost částice $[(m/s)^2]$

kBoltzmannova konstanta $[1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}]$

Ttermodynamická teplota [K]

U pojmu teplota se můžeme na chvíli pozastavit. Teplota bývá definována jako míra kinetické energie, z toho důvodu je možno psát rovnost mezi vztahem obsahujícím rychlost a teplotu (1). Teplotu tedy lze vyjádřit v jednotkách energie. Z důvodu nezávislosti na počtu dimenzí se teplota neuvádí jak E_{st} ale jako energie připadající na 1 $k \cdot T$. Např pro $k \cdot T = 1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ odvodíme:

$$T = \frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23}} = 11600 \text{ K}$$

Platí převodní faktor:

$$1 \text{ eV} = 11600 \text{ K} \quad (3)$$

Příkladem údaj 3eV plazma tedy znamená, že $k \cdot T = 3 \text{ eV}$, tj. v třírozměrném systému bude $E_{st} = \frac{9}{2} \text{ eV}$ a této energii odpovídá teplota $3 \cdot 11600 \text{ K} = 34800 \text{ K}$.

V souvislosti s uváděnými vysokými teplotami plazmatu je na místě připomenout důležitou skutečnost: teplota nevypovídá nic o celkovém množství tepla. Většiny laboratorně a průmyslově připravených plazmatických výbojů je dosaženo za nízkých hodnot tlaku a tedy i nízké koncentrace částic ve výboji. Proto může být (zdánlivě paradoxně) např. teplota elektronů v zářivce cca. 3000K, celkové množství tepla ale bude dostatečné k ohřátí skleněného obalu zářivky na maximálně několik desítek stupňů Celsia. Záměrně se uvádí teplota elektronů. V plazmatu jsou přítomny různé částice, viz. výše. Z rovnice (1) je pak zřejmé, že pokud bude do systému dodáno určité množství energie, výsledná teplota těchto částic se bude lišit v závislosti na jejich hmotnosti, a to nepřímo úměrně. Čím hmotnější částice, tím nižší teplotu bude mít.[4]

2.1.1 Definice plazmatu

Plazma je kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování. [4]

Kvazineutralita - Tento termín vystihuje plazma z pohledu makroskopického. Pro splnění podmínky kvazineutrality je nutné, aby přibližný počet kladných a záporných částic v objemu plazmatu dosahoval stejného poměru. Navenek se tudíž plazma jeví elektricky neutrální.

Z mikroskopického hlediska však volné elektrony a ionty způsobují svými elektromagnetickými interakcemi všechny charakteristické jevy v chování plazmatu, jako je např. možnost různých teplot elektronů a iontů v tomtéž plazmatu, vlny v plazmatu (např. plazmové oscilace, rázové vlny, apod.), existence tzv. plazmové hrany, tj. rozhraní mezi frekvencemi propuštěných a odražených fotonů, a podobně.[1]

Kolektivní chování - znamená, že podmínky v plazmatu nezávisí pouze na lokálních podmínkách, ale i na vlastnostech plazmatu ve větších vzdálenostech. Jako třetí kritérium se uvádí, že **plazmová frekvence** (vlastní frekvence kmitů elektronů) je vyšší než srážková frekvence.[4]

Stav plazmatu se svými vlastnostmi výrazně odlišuje od stavu pevné látky, kapaliny a plynu, a proto se hovoří o čtvrtém skupenství hmoty. Zjednodušeně řečeno se jedná o plyn s vyšším stupněm ionizace, který ale musí splňovat ještě další podmínky, neboť plyn je vždy do jisté míry ionizován. [2], viz Sahova rovnice.

Sahova rovnice

$$\frac{n_e \cdot n_A^+}{n_A} = \frac{Z_e \cdot Z_A^+ \cdot (2\pi \cdot m_e \cdot k \cdot T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot e^{-\frac{E_{ion}}{k \cdot T}} \quad (4)$$

n_e hustota volných elektronů

n_A hustota kladných iontů

Z_e, Z_A^+, Z_A stavové součty odpovídajících částic

m_e hmotnost elektronu

H Plankova konstanta

E_{ion} Ionizační energie

Podle stupně ionizace rozlišujeme slabě ionizované plazma a silně ionizované plazma. V slabě ionizovaném plazmatu je koncentrace nabitých částic zanedbatelně malá v porovnání s koncentrací neutrálních molekul. Naproti tomu v silně ionizovaném plazmatu převládá koncentrace nabitých částic.

Debyeova délka - Při oboustranné interakci dvou elektricky nabitých částic v plazmatu je velmi podstatná vzdálenost, kterou vůči sobě tyto částice mají. Jsou-li dostatečně blízko, chování vzájemné interakce se řídí Coulombovým zákonem. Jelikož však plasma obsahuje elektrony a ionty (volné částice náboje), jsou coulombické interakce stíněny za předpokladu větší vzdálenosti částic. Vzdálenost, která udává náboje v plazmatu jako nestíněné, se nazývá Debyeova délka.

$$\lambda_d = \left(\frac{\epsilon_0 \cdot k \cdot T_e}{n \cdot e^2} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Kde: n hustota nabitých částic

e náboj elektronu

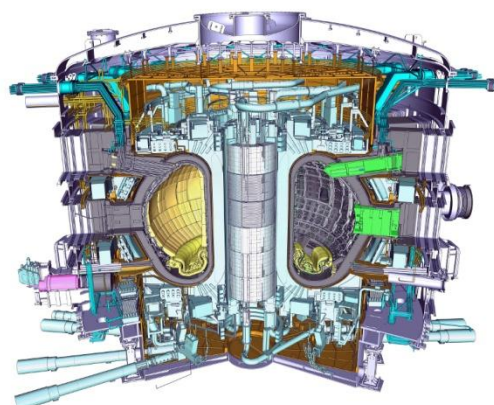
ϵ_0 permitivita vakua

Podle teploty se rozlišují 2 druhy plazmatu. Je to **vysokoteplotní** a **nízkoteplotní** plazma (Obr. 2.3).

Nízkoteplotní plazma		Vysokoteplotní plazma
Izotermické	Neizotermické	$T_i \approx T_e \geq 10^7 \text{ K}$ \uparrow stupeň ionizace (až 100 %) plazmové fúzní reakce
$T_e \approx T_i \approx T \leq 2 \cdot 10^4 \text{ K}$ \downarrow stupeň ionizace 1 - 10 % např. obloukový plazmový výboj za atmosférického tlaku	$T_i \approx T \approx 300 \text{ K}$ $T_i \ll T_e \leq 10^5 \text{ K}$ \downarrow stupeň ionizace 1 - 10 % např. nízkotlaký doutnavý výboj	

Obr.2.3 - Fyzikální vlastnosti plazmatu – teplota [13]

Vysokoteplotní plazma má střední energii nabitých částic větší než 100 eV, což odpovídá řádově 10^6 K . Vyskytuje se ve hvězdách a při experimentech s řízenou termonukleární fúzí, v současné době probíhají značné výzkumy v oblasti technologie tokamaků (Obr. 2.4). Nízkoteplotní plazma se vyskytuje např. v zářivkách a výbojkách, také v elektrickém oblouku. V plazmatu může být teplota elektronů o několik řádů vyšší než teplota kladných iontů a neutrálních molekul. Plazma obsahuje volné elektrické náboje, proto je elektricky vodivé. Díky elektrické vodivosti působí na plazma i silné magnetické pole, jehož silové účinky pocházejí od Lorentzovy síly. [3]

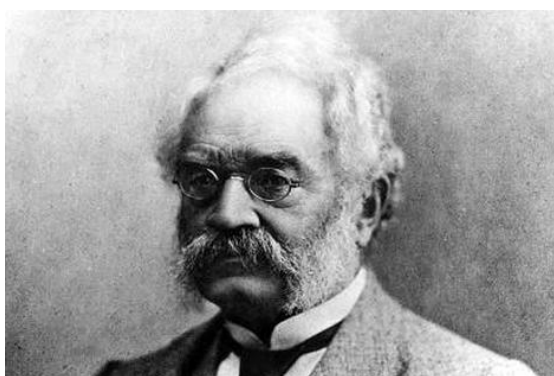


Obr. 2.4 - Kresba mezinárodního tokamaku ITER[14]

2.2 Plazmové technologie

Setkáváme se s nimi na každém kroku. Používáme nože, jejichž ostří bylo zušlechtěno v plazmatické peci, noční město je osvětleno výbojkami, v nichž nám na cestu svítí plazma, mnohé elektronické součástky prošly plazmatickými úpravami, svazkem plazmatu lze vrtat, řezat či svářet, na sobě máme oblek s vlákny, jejichž vlastnosti byly vylepšeny plazmatem a do našich domácností se vetřely plazmové obrazovky televizí. V současné době probíhají horečnaté výzkumy v odvětvích kosmonautiky, medicíny a nesmíme opominout i vojenské využití technologie plazmatu.

První plazmovou technologii vyvinul německý vynálezce Ernst Werner von Siemens (Obr. 2.5) již v roce 1857. Tehdy vynalezl první jednoduchý ozonizátor vzduchu založený na korónovém výboji, aniž by o plazmatu cokoli věděl. Jako novou formu látky objevil plazma až anglický chemik a fyzik sir William Crookes (Obr. 2.6) při svých známých experimentech s výboji v trubicích, které nesou jeho jméno a staly se předchůdci všech dnešních neonových reklam. V roce 1879 nazval Crookes novou formu hmoty zářící látkou. Slovo plazma poprvé použil až Irving Langmuir v roce 1928. Opravdový průlom v plazmových technologiích nastal v roce 1953, kdy německý učitel Werner Schmellenmeier připravil první syntetické diamanty v acetylenovém výboji. V 60. a 70. letech probíhaly v Sovětském svazu první pokusy s nanášením diamantových vrstev. V roce 1983 se podařilo tuto technologii průmyslově zvládnout v Japonsku. [5]



Obr. 2.5 - Werner von Siemens.[15]



Obr.2.6 - Sir William Crookes.[16]

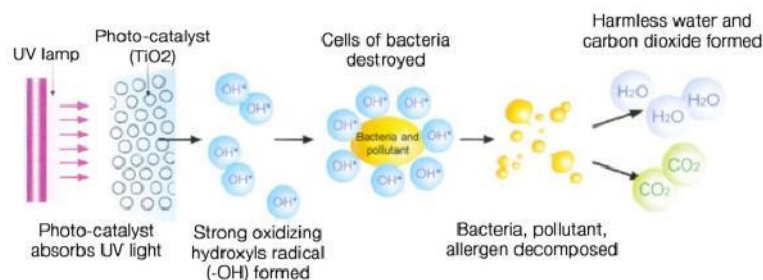
Plazma je také vynikajícím médiem k úpravě povrchů různých těles. Drobné předměty lze upravovat v plazmovém reaktoru za sníženého tlaku, ve kterém hoří výboj mezi elektrodami. Povrch větších předmětů lze modifikovat za atmosférického tlaku pomocí plazmových trysek.

Další možností plazmové úpravy materiálů za atmosférického tlaku je tzv. bariérový výboj. Jde o dvě velké plošné elektrody, z nichž alespoň jedna je pokryta dielektrikem. Na elektrody je přivedeno vysoké střídavé napětí, jehož frekvence je v oblasti radiového až mikrovlnného záření. Mezi elektrodami vznikne tichý plošný výboj, ve kterém lze upravit povrch velkých předmětů, například různých tkanin. Ty se posouvají mezi elektrodami a v závislosti na dalších podmínkách se mohou stát mimořádně odolné vůči otěru nebo dokonale nepromokavé.[5]

Pomocí plazmových technologií je také možno nanášet tenké funkční vrstvy s požadovanými vlastnostmi na různé typy materiálů. Plazmaticky nanášené tenké vrstvy se v současnosti využívají nejen v průmyslu, kosmonautice, medicíně, ale třeba i v potravinářství a dalších běžných situacích každodenního života. Mezi časté využití tenkých vrstev v průmyslu patří otěruvzdorné povlaky na řezné nástroje nebo depozice uhlíkových vrstev na válce a písty v blocích motorů. Uhlíkové vrstvy díky svým velmi nízkým hodnotám koeficientů tření, zajišťují snížení otěru zmíněných součástí, tím zvýšení životnosti a v neposlední řadě snížení ekonomických nákladů na následný provoz automobilu.

Potenciálně vysoké využití mohou nalézt tenké vrstvy TiO_2 . Díky svým fotokatalytickým schopnostem mohou najít uplatnění při výrobě samočisticích povrchů pro skla či na zpeřná zrcátka. Pro jejich antibakteriální vlastnosti mají TiO_2 vrstvy vysoký potenciál v lékařství, filtraci čistých prostor či úpravě pitné vody v Africe (Obr. 2.7).

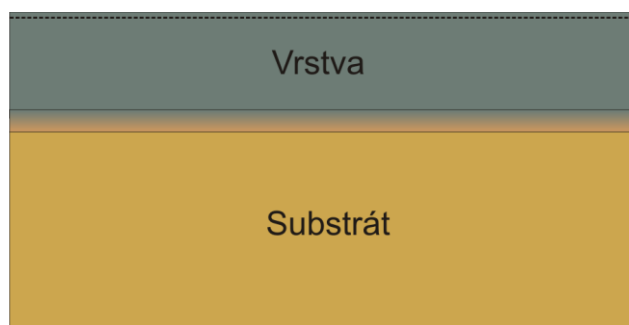
Metody tvorby tenkých vrstev plazmovými metodami jsou různé a jejich výběr je závislý na mnoha kritériích. Prvním kritériem je typ nanášené vrstvy, dalším materiál, velikost a tvar substrátu, je také nutno vzít v úvahu možnosti jednotlivých metod atd.



Obr.2.7 - Princip antibakteriálního procesu vrstvy TiO_2 . [25]

2.3 Depozice tenkých vrstev

Pokud hovoříme o tenké vrstvě, jedná se o materiál o tloušťce od několika desítek nanometrů až po několik mikrometrů. Již po řadu let se těchto vrstev využívá v mnoha odvětvích pro úpravu různých substrátů. Deponované tenké vrstvy je třeba chápat jako systém, neboť vrstva pro svoji tloušťku dosahuje společně se substrátem specifických vlastností a chování. Samotné tenké vrstvy mají na rozdíl od objemových materiálů rozdílné vlastnosti a to nejen z důvodů svojí tloušťky, ale i následkem depozičních procesů, které lze označit jako nerovnovážné a iniciující vznik metastabilních fází. Systém vrstva-substrát lze rozdělit do čtyř oblastí: substrát, rozhraní, substrát-vrstva, objemová část vrstvy a povrchová část vrstvy (Obr. 2.8). Při výběru vhodné vrstvy je třeba všechny tyto oblasti zohlednit. [17]



Obr. 2.8 - Schéma přechodu substrát – vrstva [18]

Vlastnosti vrstvy ovlivňuje i substrát, na který je vrstva deponována. Vrstvy deponované při stejných depozičních podmínkách na dva různé substráty nemusí vykazovat stejné vlastnosti. Vhodně zvolené substráty mohou způsobit epitaxní růst vrstvy, při kterém rostoucí vrstva přebírá krystalovou mřížku nebo orientaci substrátu, na který je deponována. [17]

Důležitým faktorem je např. tepelná vodivost a tepelná roztažnost substrátu, které mají přímý vliv na pnutí ve vrstvě. Rozhraní mezi substrátem a vytvořenou vrstvou významně ovlivňuje adhezi deponované vrstvy. Dobrá vzájemná rozpustnost materiálu vrstvy v materiálu substrátu a malý rozdíl v mřížkových parametrech a koeficientech teplotní roztažnosti obecně zlepšuje adhezi vrstvy k substrátu. Důležitá je i čistota povrchu substrátu. Proto se před depozicí zařazuje proces, při kterém se povrch substrátu očistí[17].

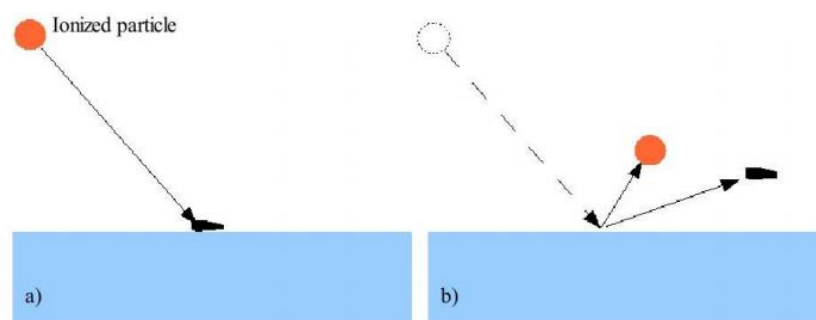
Povrch substrátu lze ovlivnit např. iontovým bombardem (Obr.2.9), který odstraní tenkou vrstvu oxidů, při které se substrát dopuje atomy deponovaného prvku, zahřátím substrátu pro odstranění vodních par. Nejčastěji používané iontové čištění (bombard) probíhá přímo v depoziční komoře a má dvě fáze:

- 1) čištění doutnavým výbojem – zdrojem iontů je ionizovaný plyn v komoře – Ar, H_2 , N_2 .
- 2) čištění nízkonapěťovým el. obloukem – zdrojem iontů je “katodová skvrna”, ionty jsou urychlovány záporným předpětím na substrát.

Parametry bombardu: BIAS – záporné předpětí přiložené na substrát

ČAS – doba působení iontového čištění

PRVEK - použitý k bombardu (plynné prvky – Ar, H_2 – pro první fázi čištění, zvýšení obsahu H_2 podle dosavadních poznatků přispívá ke snížení obsahu oxidických nečistot pevné prvky – Ti, Cr – pro druhou fázi - čím vyšší je teplota tavení tohoto prvku, tím nižší je výskyt makročástic ulpělých na povrchu po iontovém čištění) [17]



Obr. 2.9 - Princip iontového bombardu [17]

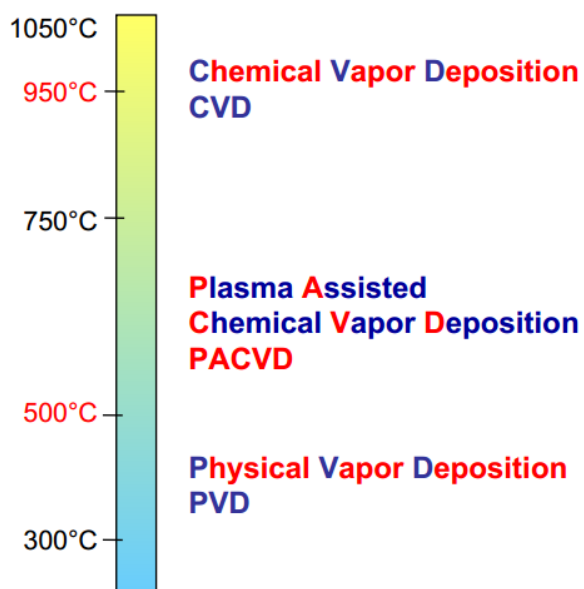
O mechanických, elektrických nebo tepelných vlastnostech vrstvy rozhoduje objemová část vrstvy. Jsou dány chemickým a fázovým složením, mikrostrukturou vrstvy a stavem vnitřního pnutí. Tato část vrstvy je nejvíce ovlivněna parametry depozičního procesu a dalšími procesy po depozici, např. žháním. [18]

Pro přípravu tenkých vrstev je možno využít různé druhy výroby. Je možné je rozdělit na dvě skupiny : **A) „ Mokrý “ depozice**

- Elektrolytické nanášení
- Nátěry a nástřiky
- Metoda Sol-gel

B) „ Suchá “ depozice

- CVD – Chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapour Deposition)
- PVD – Fyzikální depozice z plynné fáze (Physical Vapour Deposition)
- PECVD- Plazmochemická depozice z plynné fáze (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)

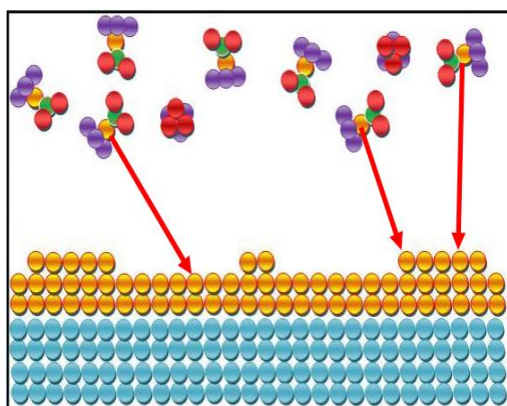


Obr. 2.10 - Teplotní rozsah metod „suché“ depozice.[17]

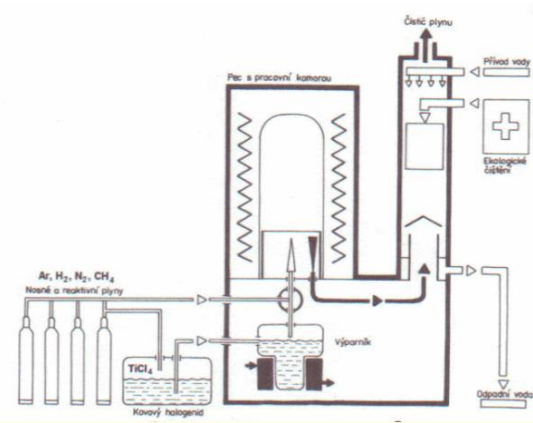
V diplomové práci se zabývám plazmovou úpravou substrátu proto jsou dále popsány jen plazmové metody. Největší pozornost bude věnována metodě PECVD, kterou byly deponovány tenké uhlíkové vrstvy v průběhu diplomové práce.

2.3.1 Metoda CVD – Chemická depozice z plynné fáze

Chemická metoda depozice vrstev CVD (Obr. 2.11) – využívá pro depozici směs chemicky reaktivních plynů (např. CH_4 , C_2H_2 , apod.) zahřátou na poměrně vysokou teplotu $900 - 1100^\circ\text{C}$. Reakční složky jsou přiváděny v plynné fázi, vysoká teplota způsobuje disociaci molekul a podporuje vzájemnou chemickou reakci složek atmosféry. Vrstva vzniká na povrchu substrátu heterogenní reakcí. V principu nejde o čistě plazmatickou metodu. Teplotu lze snížit za předpokladu, že chemické reakce podpoříme ionizací prostředí, tj. vytvořením plazmatu (Obr. 2.12). Dosahujeme toho buď stejnosměrným (DC) nebo vysoko-frekvenčním výbojem (VF).[19,20]



Obr. 2.11 - Princip CVD metody.[19]



Obr. 2.12 - Schéma CVD aparatury.[20]

Výhody procesů CVD:

- proces je ekonomicky nejvýhodnější pro tvorbu silných vrstev
- je vhodný všude tam, kde je nutné povlakovat nepřístupné dutiny a drážky
- povlaky mají vysokou adhezi, jsou dobře zakotveny do substrátu
- povlaky mají vysokou odolnost proti opotřebení
- povlaky vykazují vysokou teplotní stabilitu

Nevýhody procesů CVD:

- vysoká energetická náročnost,
- dlouhý pracovní cyklus 8-10 hodin,
- vysoká teplota depozičního procesu (950 – 1050°C),
- ekologicky nevyhovující pracovní plynné směsi,
- tahová pnutí ve vrstvě (rozdílný koeficient tepelné roztažnosti),
- nemožnost dělat některé typy vrstev kombinací různých typů kovů (např. TiAlN),
- nedostatek vhodných organometalik pro široké spektrum kovů.

2.3.2 Metoda PVD - Fyzikální depozice z plynné fáze

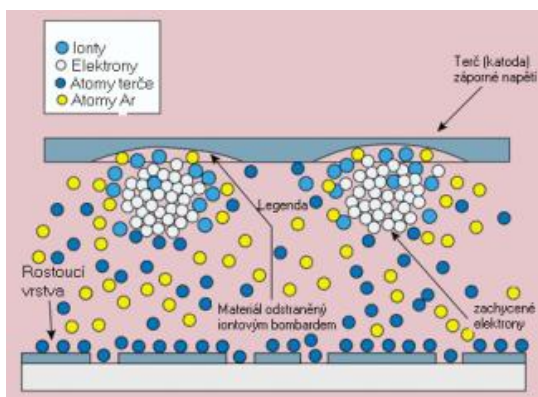
Metoda PVD zahrnuje široké spektru používaných metod, všechny tyto metody mají ovšem stejný principiální základ. Nanášený materiál (jeho atomy, molekuly) se převede na plynnou fázi. V tomto skupenství se transportuje prostřednictvím vakua nebo velmi nízkého tlaku plynného prostředí k substrátu, kde je deponován kondenzační reakcí.

PVD proces se uskutečňuje v prostředí vysokého vakua při teplotách mezi 150 – 400°C. Díky tomu lze metodou PVD nanášet tenké vrstvy na substráty z mnoha různých materiálů, jako je např. ocel, hliník, plasty, velmi tenké fólie z polypropylenu či polyetylenu o tloušťce jen několik mikrometrů nebo dokonce i těžkovitelné materiály. [19,21]

Celý proces depozice může být obecně rozdělen do třech na sebe navazujících kroků: 1) **Převedení materiálu do plynné fáze:** Materiál může být přeměněn na plynné skupenství napařováním, naprašováním, bombardováním svazkem elektronů nebo laserovým svazkem.

2) **Transport ze zdroje k substrátu:** Přenesení páry ze zdroje na substrát může nastat přímočaře, tepelným rozptylováním nebo za podmínek molekulárního toku (tj. bez kolize mezi atomy a molekulami).

3) **Vytváření vrstvy na povrchu substrátu:** - Jakmile se atomy či molekuly plynné fáze setkají se substrátem, jehož teplota je mnohem nižší, začnou kondenzovat a vytvoří se na substrátu film, který postupně roste (Obr. 2.13). Epitaxní vrstvu zajistíme ohřevem substrátu na určitou teplotu.[19,20,21]



Obr. 2.13 - Princip tvorby tenké vrstvy magnetonovým naprašováním. [21]

2.3.3 PECVD- Plazmochemická depozice z plynné fáze

Rozvoj plazmochemických metod vytváření tenkých vrstev byl stimulován především naléhavou potřebou snížit procesní teplotu při vytváření vrstev klasickou chemickou syntézou, tj. metodou CVD. Takovou možnost fyzikálně chemické metody poskytují, když chemické reakce probíhají v ionizovaném prostředí, tj. v plazmatu. PECVD umožňuje dosáhnout depozice při nižších teplotách. Například pro depozici nitridu křemíku klasickou metodou CVD je nutná teplota cca 800°C. Depozice metodou PECVD ze stejných prekurzorů je možná již při teplotě 250°C. Umožněna je tak tvorba vrstev na teplotně citlivých substrátech. PECVD dále umožňuje nahradit nebezpečné prekurzory jinými a díky složitějším průběhům reakcí v přítomnosti plazmatu je rovněž umožněna depozice nových materiálů.[19,20,22]

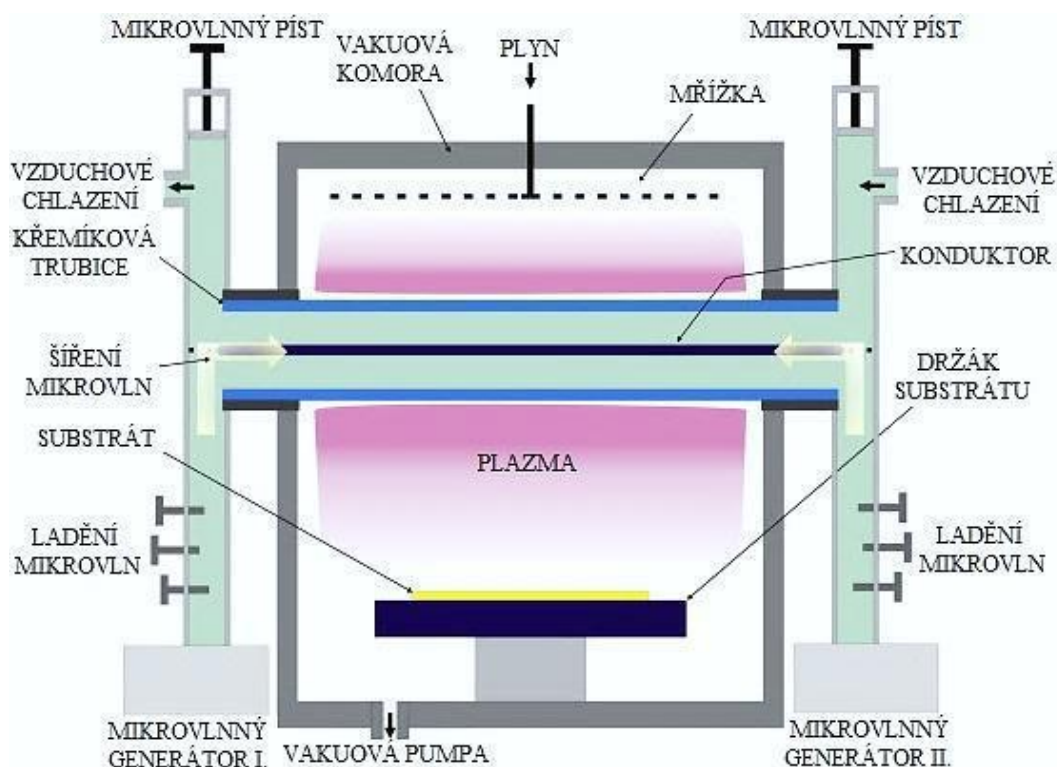
Proto se tyto metody, využívající plazmatu k vyvolání požadované chemické reakce, obvykle nazývají metody PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – plazmochemická depozice z plynné fáze). Depozice tenkých vrstev metodou PECVD využívá aktivace pracovní směsi ve výboji obklopujícím povrch povlakovaných předmětů. V plazmatu tohoto výboje dochází k excitaci a ionizaci jednotlivých komponent pracovní směsi, která indukují syntézu vrstev novým procesem bez nutnosti ohřevu povlakovaného předmětu na vysokou teplotu.

Možnost vytváření plazmatu v zařízeních pracujících na principu PECVD může být výhodně využita i k čištění povrchu předmětů odprašováním bezprostředně před depozicí vrstev. Tím lze příznivě ovlivnit adhezi tenkých vrstev vytvářených PECVD procesem při nízkých teplotách. [22]

Pro generování plazmatu lze použít elektrické pole, a to buď stejnosměrné, vysokofrekvenční nebo mikrovlnné. Přenos vysokofrekvenčního výkonu do plazmatu může být kapacitní, nebo induktivní. Při kapacitně vázaném výboji je možné různé uspořádání elektrod, např. pro povlakování rovinných substrátů je výhodnější depoziční nádoba s rovinnými paralelními elektrodami, pro povlakování válcových a tvarových předmětů je naopak výhodnější uspořádání s koncentrickými válcovými elektrodami. Induktivně vázaný výboj umožňuje bez-elektrodové uspořádání a je využíván pro velké výkony. Nevýhodou PECVD je vysoký podíl nečistot ve vytvořené vrstvě, kvůli zachycování vedlejších produktů do struktury vytvářené vrstvy, které během depozice dopadají na substrát, [22,23].

2.3.3.1 PECVD s buzením mikrovlnným generátorem (MWPECVD)

Principem metody MWPCVD (Micro wave plasma CVD) je technologie PECVD s generováním plazmatu mikrovlnným generátorem za teploty do 600°C mimo oblast substrátu, čímž lze nanášet tenké vrstvy i na citlivější materiály. Plazma je generováno zdrojem mikrovln a rezonátorem. Jako zdroj mikrovln je magnetron s říditelným výkonem od 0 do 500 W a frekvencí 2,45 GHz. K efektivnímu předávání výkonu generátoru do aparatury slouží rezonátor. Ten je složen z laditelné antény a jejím vhodným naladěním se nastavuje maximální amplituda mikrovln. Do reaktoru je přes mřížku přiváděn reakční plyn, který průchodem přes elektrické pole buzené mikrovlnným generátorem vytváří plazma. Mikrovlnné pole je možné také vytvářet pomocí dvou generátorů vytvářejících mikrovlny, které se dále přenáší křemíkovou trubicí do reakční komory (Obr. 2.14). Procesní plyny jsou připojeny hadicemi do komory a množství plynu je regulováno a kontrolováno průtokoměry. Rozsahy pracovních plynů jsou od 10^{-3} do 100Pa. [21,26,27]



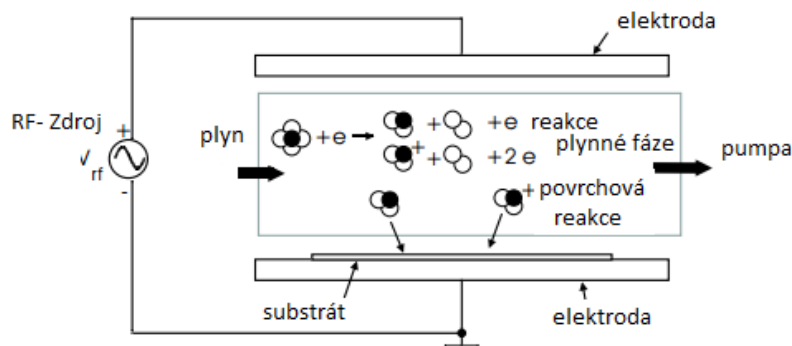
Obr. 2.14 - Schéma MWPECVD aparatury. [21]

2.3.3.2 PECVD s radio-frekvenčním buzením

Rozsah používaných frekvencí je od několika málo kHz do 200 Mhz. Obvyklá frekvence, užívána při RF- řízení, je 13,56 MHz. Tato frekvence byla původně vybrána mezinárodními telekomunikačními úřady jakožto volná frekvence, která nebyla využívána v civilním sektoru ani vojenskými skupinami. V současnosti je tato frekvence standardizována a je možno pro ni najít mnoho komerčně využívaných RF generátorů i jiné telekomunikační techniky. Více a více průmyslových aplikací je zainteresováno v procesech, při kterých je využíváno vyšších budících frekvencí, nejčastěji se jedná o frekvence 27,13 MHz a 40,68 MHz (2. a 3. harmonická funkce kmitočtu 13,56 MHz). Vrstvy, vytvořené zdroji s vyššími budícími kmitočty, vykazují v porovnání s klasickými vrstvami lepší vlastnosti v oblasti adheze.[28]

RF buzením vzniká plazma, jehož pole vykazuje nerovnovážný charakter. Teplé elektrony (teplota přibližně několik eV), ostatní složky plazmatu mají zhruba pokojovou teplotu. Jak je možno vidět na obrázku (Obr. 2.15), do prostoru elektrického výboje mezi elektrodami je přiveden inertní plyn. Atomy nebo molekuly jsou disociovány, ionizovány nebo excitovány kolizemi s elektrony. Tyto částice mohou zůstat v plazmatu a dále reagovat

s dalšími částicemi, mohou difundovat do stěn reaktoru a do substrátu. Vzniklé nestabilní komponenty z povrchu substrátu zmizí. Výsledkem toho je tzv. leptání povrchu plazmou. Stabilní komponenty utkví na substrátu a dále vedou k růstu vrstvy tzv. depozici.[28]



Obr. 2.15 - Princip RF-buzeného vázaného plazmatu při metodě PECVD.[28]

Nevýhodou této metody je velké množství řídících externích parametrů, které ovlivňují tvorbu tenké vrstvy. Např. tlak plynu, tlak vakua v komoře, průtok plynu, složení plynu, konstrukce reaktoru, frekvence, výkon, atd. Problémem je propojení těchto externích parametrů s vlastnostmi výsledné vrstvy. Empirické studie jsou již často vyhotovené, ale porozumění interakce mezi vlastnostmi vrstvy a externími parametry je důležité pro zlepšení procesu řízení.[28]

2.4 Diamond – like carbon (DLC)

2.4.1 Uhlík

Uhlík je prvek patřící do IV. podskupiny periodické soustavy a elektronová konfigurace atomu uhlíku v základním stavu je $(1s)^2, (2s)^2, (2p_x)^1, (2p_y)^1$ se dvěma nespárovanými elektrony v orbitalech 2p. Aby mohl atom uhlíku vytvořit čtyři kovalentní vazby a dosáhnout tak oktetovou konfiguraci valenční vrstvy, musí být excitován do valenčního stavu $(2s)^1, (2p_x)^1, (2p_y)^1, (2p_z)^1$, v němž má čtyři nespárované elektrony. Podle povahy vazebných partnerů může být uhlík v různých sloučeninách v hybridním stavu sp^3, sp^2 a nebo v hybridním stavu sp^1 . [34]

Hybridní orbitaly sp^1 (Obr. 2.16) vzniknou hybridizací jednoho orbitalu s a jednoho orbitalu p. Vzniknou dva nové orbitaly, které vycházejí ze středového atomu a svírají úhel 180° . Při slučování se sp^1 hybridizace může uplatňovat tak, že se vytváří dvě σ – vazby a dvě π –vazby. Dva ze čtyř valenčních elektronů vstupují do σ orbita, každý vytváří σ vazbu orientovanou podél osy X. Zbylé elektrony vstupují do $p\pi$ orbitalů v Y a Z směrech. [34]



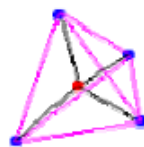
Obr. 2.16 - Orbitaly sp^1 . [34]

Hybridní orbitaly sp^2 (Obr. 2.17) vzniknou hybridizací jednoho orbitalu s a dvou orbitalů p. Vzniknou tak tři energeticky rovnocenné orbitaly, které míří do vrcholů pravidelného trojúhelníku a jejich osy svírají úhel 120° . Při slučování se tato hybridizace může uplatňovat tak, že se vytváří tři σ – vazby a jedna π – vazba. Tři ze čtyř valenčních elektronů vstupují do trojúhelníkově orientovaných sp^2 orbitalů, které vytváří σ vazbu v rovině. Čtvrtý valenční elektron leží na $p\pi$ orbitalu, který leží kolmo k σ vazbě. Tento π orbital vytváří slabší π vazbu s π orbitalem na jednom nebo více sousedních atomech. [33,34]



Obr. 2.17 Orbitaly sp^2 . [34]

Hybridní orbitaly sp^3 (Obr. 2.18) jsou nejčastějším případem hybridizace atomu uhlíku v organických sloučeninách. Tento typ hybridizace vzniká energetickým sjednocením jednoho orbitalu s a tří orbitalů p. Vzniklé čtyři hybridní orbitaly míří do vrcholu pravidelného tetraedru (čtyřstěnu) a jejich osy svírají úhly $109,47^\circ$. Při slučování se tetraedrická hybridizace může uplatňovat tak, že se vytváří čtyři σ – vazby. Čtyři valenční elektrony jsou všechny přiděleny tetraedrálně směřovanému sp^3 orbitalu, který vytváří silné σ – vazby [34,35].



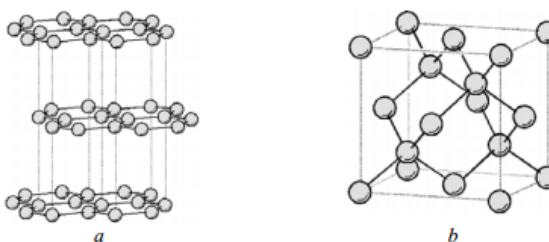
Obr. 2.18 - Orbitaly sp^3 . [34]

Atom uhlíku má velmi vysoké hodnoty ionizačních energií a proto prakticky nevytvářejí jednoduché kladně nabitě ionty, ale naopak většinou vytvářejí kovalentní vazby, které mají určitý stupeň iontové vazby. Charakteristickou vlastností atomů uhlíku je schopnost vytvářet řetězce, což je podmíněno mimořádnou pevností jednoduché i násobné vazby uhlík-uhlík. V tabulce (Tab. 2.1) jsou uvedeny meziatomární vzdálenosti atomů uhlíku a energie těchto vazeb.

Tab.2.1 - Meziatomární vzdálenosti atomů uhlíku a energie mezi-uhlikových vazeb. [34,35]

Vazba	Energie vazby ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Vzdálenost (Å)
C-C	341,6	1,542
C=C	617	1,326
C≡C	804,3	1,204

Běžně známé alotropické modifikace elementárního uhlíku jsou grafit a diamant. Struktura grafitu je tvořena grafenovými vrstvami, což je dvourozměrně periodická planární síť uhlíkových atomů uspořádaných do šestiúhelníků s vazebnými úhly 120° . Tyto vrstvy jsou mezi sebou vázány slabými Van der Waalsovými silami, ale jsou na sebe naklady tak, že tvoří trojrozměrně periodickou strukturu (Obr. 2.19a). Ve struktuře diamantu jsou uhlíkové atomy uspořádány tak, že každý atom uhlíku, ležící ve středu pravidelného tetraedru má ve svém nejbližším okolí čtyři další uhlíkové atomy, které obsahují vrcholy tohoto tetraedru. Vzájemným propojením tetraedrů vzniká pevná trojrozměrně periodická uspořádaná struktura (Obr. 2.19b) [34,35].



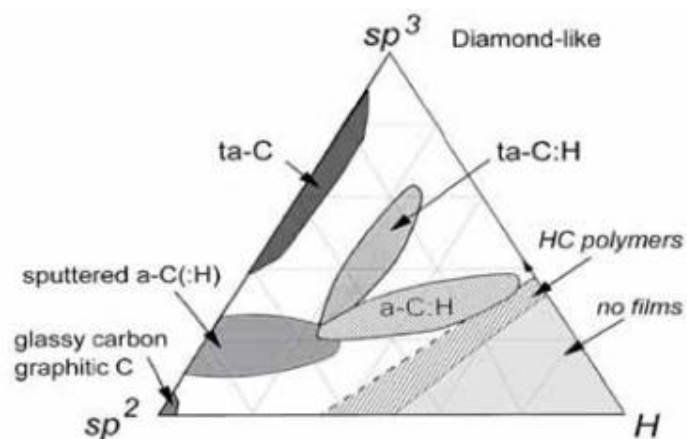
Obr. 2.19 Krystalografická mřížka (a) grafitu, (b) diamantu.

Polykrystalický diamant a amorfnímu diamantu podobné vrstvy jsou dvě specifické formy uhlíkových povrchových vrstev. Uhlík se v nich může vyskytovat jako diamant, grafit, nebo jako amorfni uhlík. Diamant je metastabilní fáze uhlíku za pokojové teploty a tlaku, má krystalovou mřížku kubickou s sp^3 kovalentní vazebnou strukturou.

Diamantová fáze je stabilní za pokojové teploty pro tlaky vyšší než $1,6 \times 10^9$ Pa, ale přeměna grafitu na diamantovou strukturu musí probíhat při vyšších tlacích a teplotách. Stabilní fáze uhlíku při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku je grafit. Grafit má hexagonální mřížku se strukturou tvořenou sp^2 vazbami ve dvou rovinách propojenými slabými silami. Amorfni uhlík je přechodovou formou uhlíku, který nemá uspořádání na dlouhou vzdálenost a místní struktura se mění v závislosti na depozičních parametrech a technologii. Vrstvy na bázi uhlíku je možné deponovat za nízkých tlaků s použitím různých depozičních technik. Vrstvy jsou obvykle deponovány v nízkoteplotním plazmatem z uhlovodíkového reaktivního plynu, který je v plazmatu štěpen a ionizován. Radikály a ionty vzniklé z plynné fáze dopadají na povrch substrátu, což vede k růstu vrstvy.[36,37,38]

Vrstvy se vytváří rozkladem uhlovodíkového plynu – např. metan, acetylen nebo propan. Přidáním dalších plynů (vodík, kyslík, dusík nebo dalších přísadových prvků) k uhlovodíku má za následek změnu chemického složení a atomové struktury. Je to velmi efektivní způsob změny vlastností vrstev (např. tření, tvrdosti, pružnosti). Amorfni uhlíkové vrstvy typu a-C:H jsou využity v mnoha aplikacích díky jejich mimořádným vlastnostem jako je vysoká tvrdost, propustnost infračerveného světla a chemická stálost. Nejatraktivnější vlastností a-C:H vrstev je odolnost proti opotřebení.[34,38,39]

Vrstvy a-C:H mají různé fáze jako diamond-like carbon (DLC), graphite-like a polymer-like carbon (PLC) (Obr. 2.20) Struktura a vlastnosti těchto vrstev závisí na podmínkách přípravy. Pokud je k přípravě vrstev použita depozice za asistence plazmy – PECVD, jsou vrstvy DLC a polymer-like carbon a-C:H obvykle připravovány z uhlovodíkového plynu [39].



Obr. 2.20 Ternární diagram amorfních vazeb v C-H sloučeninách. [29]

2.4.1.1 Popis ternárního fázového diagramu vazeb v amorfních C-H sloučeninách

Na levé spodní straně se vyskytuje mnoho amorfních fází a-C s neuspořádaným grafitickým složením, kde jsou saze, skelný uhlík, napařovaný amorfni uhlík. Dva uhlovodíkové polymery, polyetylén ($(CH_2)_n$) a polyacetylen $(CH)_n$ definují hranice trojúhelníku v pravém rohu diagramu, za kterými se vazba C-C tvořit nemůže a vzniká jen molekulová forma. Depoziční metody jsou používány k produkci amorfních fází uhlíku a-C se zvýšenou mírou sp^3 vazby. Napařování může zvyšovat poměr vazby od sp^2 k sp^3 . Pokud podíl sp^3 vazby dosahuje vyššího stupně, a-C jako tetraedrický amorfni uhlík (ta-C), na rozdíl od sp^2 a-C. Depoziční metody, jako je například PECVD, umožňují dosáhnout vnitřní oblasti diagramu, kde lze vytvořit a-C:H. Přestože je diamantu podobný, je z obr. 2.20 zřejmé, že obsah sp^3 vazby není vlastně tak veliký, přičemž jeho obsah vodíku je poměrně velký. Takže materiál s vyšším obsahem sp^3 vazby a menším obsahem vodíku, který může být vytvořen například metodou High Plasma Density PECVD, se nazývá hydrogenovaný tetraedrický amorfni uhlík (ta-C:H).[29]

Hlavní pozornost bude dále věnována DLC vrstvám, jelikož jsem předřevším jimi zabýval v experimentální části diplomové práce.

2.4.2 DLC

Diamond-like carbon (DLC) je metastabilní forma amorfního uhlíku obsahující převážně vazby sp^2 . Název zahrnuje mnoho forem uhlíku, které obsahují jak grafitické tak diamantové vazby. Uhlík tvoří velké množství krystalů a neuspořádaných struktur, protože je schopen existovat ve třech hybridizacích sp^3 , sp^2 a sp^1 . Vyznačuje se vysokou tvrdostí, chemickou inertností, optickou transparentností, je to polovodič a má významné biokompatibilní vlastnosti.[29]

2.4.2.1 Vlastnosti DLC vrstev

Mezi základní parametry, které určují vlastnosti DLC vrstev, patří kromě poměru uhlíku a vodíku také množství a typ vazeb mezi uhlíkem a vodíkem, koncentrace vazeb sp^3 , sp^2 a sp^1 , popřípadě zda jsou vrstvy dopované ještě jinými prvky.

Ve vrstvách DLC podíl sp^3 vazeb je ve struktuře obvykle v rozsahu 30% až 60% pro tvrdé vrstvy a v rozsahu 50% až 80% pro vrstvy měkké. Obsah vodíku se pohybuje mezi 10% až 65%. Přítomnost vodíku ovlivňuje hodnoty mikrotvrdosti. Tvrdé vrstvy vykazují hodnoty tvrdosti 10 až 40GPa, vrstvy měkké hodnoty nižší než 5GPa. Elasticita DLC vrstev závisí na struktuře uhlíkové vrstvy. Youngův modul leží v rozmezí od 120 GPa do 335GPa (při tvrdosti 57GPa pro DLC s méně než 5% vodíku). Struktura DLC je metastabilní formou a může existovat pouze do určité teploty. Přeměna na grafit nastává při teplotách 300-600°C a může být doprovázena efúzí uhlovodíku a vodíku. Se vzrůstající depoziční energií plazmatu množství uvolněných molekul klesá a teplotní stabilita značně vzrůstá [34,37,40].

Vlastnosti charakteristické pro DLC vrstvy jsou následující:

- vysoká tvrdost (10 - 60 GPa), vysoké vnitřní tlakové pnutí (do 10 GPa)
- vysoká otěruvzdornost
- chemická odolnost, vysoký elektrický odpor
- optická transparentnost ve viditelném a infračerveném spektru.

- hodnota plastické tvrdosti mezi 2000HV („čisté“ a-C:H) a 3000 HV (vrstvy a-C:H s přísadou - např. Si, Ti)
- nízký koeficient tření proti oceli i proti keramickému materiálu
- potlačují adhezi k ostatním materiálům;
- maximální pracovní teplota - 600°C(ocelový substrát) a > 800°C(keramický substrát);
- materiály, které na které může být deponována vrstva DLC – ocel , hliník, hořčík, sklo, všechny druhy keramiky, některé plasty, zinek, mosaz. [29]

Optické vlastnosti

DLC vrstvy propouštějí infračervené světlo (s výjimkou vazeb CH), slabě absorbují viditelné spektrum a absorbují UV stoupající měrou s klesající vlnovou délkou. Jejich obsah vodíku je kritický ke kontrole jejich optických vlastností a odstraněním vodíku z hydrogenovaných DLC vrstev způsobuje ztrátu v IR propustnosti. Velký rozsah hodnot optického pásu E_{opt} (rozpětí od 0,38 – 2,7) bylo publikováno pro DLC vrstvy připravených za podobných podmínek. V případě depozice vrstev nad 250°C bylo prokázáno, že E_{opt} silně klesá. Toto chování odráží roli vodíku ve stabilizaci struktury DLC vrstev. Index lomu a jeho spektroskopické varianty jsou závislé na podmínkách přípravy a obsahu vodíku ve vrstvě.

Bylo prokázáno, že index lomu DLC vrstev při 632.8 nm deponovaných z acetyleny pomocí RF PECVD při různých teplotách substrátu, předpětí -80 V a 0.1 W/cm² je necitlivý na depoziční teplotu a má hodnotu $n=1,9\pm0,2$. Avšak je závislý na iontovém bombardu rostoucí vrstvy a vzrůstá s rostoucím iontovým bombardem. Iontový bombard se zvyšuje, zvýší-li se předpětí, sníží se tlak a vzroste zředění Ar (pokud je přidáván k prekurzoru), to má za výsledek zvýšení indexu lomu. Vyšší index lomu obvykle indikuje DLC vrstvy se silnějším zesíťováním, vyšší tvrdostí a lepší odolností proti opotřebení. [34,41]

Elektrické vlastnosti

Díky mnoha vlastnostem, které se běžně vyskytují u různých forem uhlíku, tj. grafit a diamant elektrické vlastnosti DLC vrstev se mohou lišit od polokovu (polovodič) až po izolátor. Diamant je charakterizován vysokou pohyblivostí elektronů, je to polovodič. Výrobky založené na bázi diamantu jako např. diody mohou pracovat při teplotách přesahující 500°C, takže existuje široká škála aplikací pro vysoko teplotní elektroniku. DLC vrstvy jsou všeobecně charakterizované vysokým elektrickým odporem v širokém rozsahu hodnot od 10^2 do $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$, v závislosti na depozičních podmínkách. Pokles elektrického odporu byl prokázán inkorporací kovů do vrstev a to až o několik řádů. Dusík také snižuje el.odpor vrstev. Odpory jsou silně závislé na depozičních podmínkách a pokud jsou deponované při stejných podmínkách metodou PECVD jsou silně závislé na druhu prekursoru, který byl použit při depozici.[34,41]

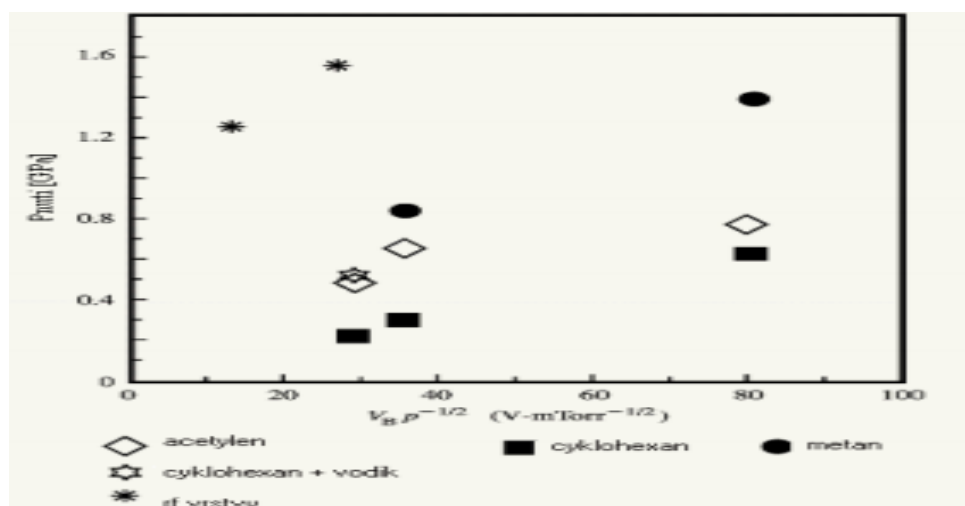
Chemická odolnost

DLC vrstvy jsou za pokojové teploty chemicky inertní prakticky k jakémukoli rozpouštědlu a nereagují s kyselinami, hydroxidy nebo organickými rozpouštědly. Vrstvy jsou inertní i k velmi silné směsi kyselin, jako např. ($\text{HNO}_3:\text{HF} = 7:2$) a k alkalickým (zásaditým) roztokům při teplotě 85°C po několik hodin. Proto mohou být vrstvy DLC používány jako korozivzdorné vrstvy. DLC vrstvy a jejich modifikace mohou být odstraněny ze substrátu působením atomového kyslíku nebo fluoru vytvořených v plazmatu, které reagují s vrstvami obsahující uhlík za vytvoření těkajících (prchavých, výbušných, nestálých) CO_x a CF_y , které jsou odsávány (vyčerpány) ze systému [34,41].

Mechanické vlastnosti

DLC vrstvy mají vysokou tvrdost, dosahující hodnot v rozmezí 10–30 GPa, v souvislosti s vysokým vnitřním pnutím v rozsahu 0,5 do 7 GPa. Vysoké vnitřní pnutí omezuje tloušťku vrstev a tím i použití pro různé aplikace. Adhezní síly musí překročit vysoké pnutí, aby se zabránilo oddělování vrstvy od substrátu. Pnutí v DLC vrstvách je přímo spojené s podílem sp^3 vázaného uhlíku. Pro vrstvy deponované RF PECVD závisí proto vnitřní pnutí na kombinaci depozičních parametrů, které ovlivňují sp^3 C hybridizaci. Bylo prokázáno, že pnutí klesá s rostoucím tlakem při depozici a je také ovlivněno předpětím, které závisí na depozičních parametrech.

Pnutí ve vrstvách deponovaných z acetyleny pomocí RF PECVD za podobných hustot výkonu jsou také zobrazeny v obrázku (Obr.2.4.2.1-2). I když jsou RF vrstvy deponované při podmínkách odpovídajícím mnohem nižším iontovým energiím (hodnoty E), pnutí jsou v těchto vrstvách mnohem vyšší než u DC vrstev. Výsledky v obrázku (Obr.2.21) ukazují, že faktory ovlivňující vnitřní pnutí v DLC vrstvách jsou mnohem komplexnější než pouze přímý vliv předpětí nebo dokonce průměrné iontové energie [34,41].



Obr.2.21 - Pnutí v DLC vrstvách deponovaných DC PECVD z různých prekurzorů jako funkce průměrné iontové energie. Pnutí ve vrstvách deponovaných RF PECVD z acetyleny je také vyznačeno na obrázku.[41]

2.5 Biokompatibilita

Snaha nahrazovat partie lidského těla, které se během života opotřebovávají nebo jsou jinak poškozeny (například v důsledku nemoci), provází člověka již po tisíciletí. Znamky této snahy byly nalezeny už v pozůstatcích vyspělých civilizací (Egypt, Aztécká civilizace).[6]

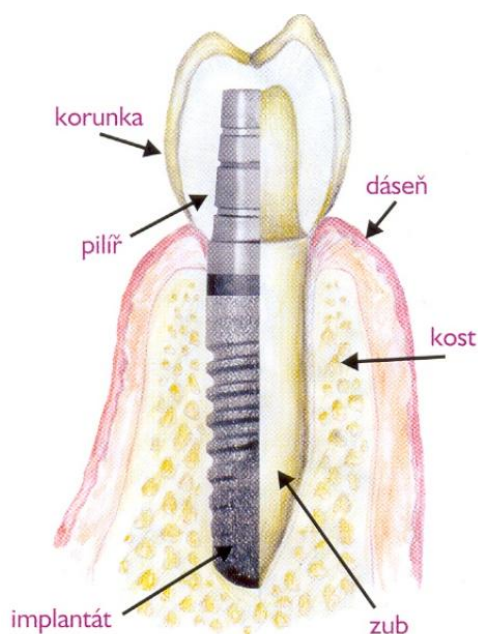
Aby mohl implantát (Obr. 2.22) v lidském těle dobře plnit svou funkci, musí být takzvaně biokompatibilní. Vývoj biokompatibilních materiálů, tedy biomateriálů, začal na počátku 20. století. Snahou bylo vyvinout materiály, které by dokázaly co nejlépe napodobit lidskou tkáň. Díky výzkumu se nám dnes nabízí obrovské množství variant biomateriálů z řad kovů, kompozitů, polymerů a také keramik. Zejména zmíněná keramika dosáhla v posledních čtyřiceti letech obrovského pokroku a stala se samostatnou vědní disciplínou. Důkazem může být nárůst registrovaných patentů a konferencí týkající se tohoto tématu. [7]

Hlavní podmínkou biomateriálů je jejich biokompatibilita, tj. dobrá snášenlivost s živými tkáněmi. Tyto látky musí být netoxické, nesmí vyvolávat zánětlivé a alergické reakce, nesmí to být mutageny či karcinogeny. Neustálý výzkum a vývoj biomateriálů přináší těm, kteří je potřebují, velký užitek. Zejména skeletální a dentální implantáty z kovových i nekovových materiálů jsou v současné době široce aplikovány. Výzkum těchto biokompatibilních materiálů zahrnuje i řadu dalších oblastí, například materiály na prsní protézy, umělé srdeční chlopně, umělé svaly, šlachy a klouby, náhrady tepen, očních čoček, kůže atd. [8]



Obr. 2.22 - Náhrada kloubu palce nohy. [30]

Žádný cizí materiál implantovaný do živého těla není zcela kompatibilní. To splňují pouze látky, které si daný organismus vyrábí sám. Jakékoli cizí látky iniciují reakci mezi touto látkou a živou tkání. Když je umělý implantát (Obr. 2.23) umístěný do lidského těla, tkáň na něj reaguje mnoha různými způsoby v závislosti na typu materiálu. Biokompatibilní materiál je ten, který vyvolává jen zanedbatelnou odezvu v organismu hostitele. Tato vlastnost je charakterizována souborem vhodných fyzikálních, chemických a biologických reakcí mezi implantátem a hostitelem. V ideálním případě by biomateriály nevyvolávaly žádné nežádoucí reakce či změny v okolních ani ve vzdálených tkáních. Pokud materiál není biokompatibilní, může vzniknout lokální nebo systémová reakce organismu na implantát.[8]



Obr. 2.23 - Zubní titanový implantát. [31]

2.5.1 Testování biokompatibility materiálů

Testování biokompatibility je nevyhnutelné pro všechny materiály, které by měly být použité v medicínských zařízeních, aby se minimalizovala potenciální rizika. Testování a hodnocení biokompatibility materiálů se skládá z *in vitro* a *in vivo* testů. Mělo by též zahrnovat testování bezpečnosti materiálu s cílem posoudit rizika pro všeobecné použití materiálu a pro možnost nesprávného zavedení zařízení. Posouzení biokompatibility daného materiálu vyžaduje také dobrou charakterizaci daného materiálu.

Na posouzení biokompatibility nestačí jediný test, ale je potřebné vykonat řadu různých testů. Výběr testů závisí na materiálu a jeho aplikaci. [9]

Například plasty obsahují různé typy a různá množství plastifikátorů, stabilizátorů a plniv, které se mohou při procesu použití z materiálu uvolňovat. Jejich přesná identifikace je proto rozhodujícím kritériem pro stanovení biokompatibility takového materiálu. Součástí charakterizace materiálů je i posouzení vlivu sterilizace na materiál.[9]

Podle zkoumaných vlastností se testy materiálu dělí na:

- a) testy chemických vlastností
- b) testy mechanických vlastností materiálu
- c) testy na posouzení termických vlastností pomocí difrakční skenovací kalorimetrie a termální grafické analýzy [9]

2.5.1.1 In vitro testy

Provádějí se na buňkách a tkáních, které mohou být izolovány z živočichů nebo lidského organismu a které jsou zavedeny a udržovány v podmínkách tkáňové kultury. V těchto biologických testech se hodnotí: - cytotoxicita

- proteinové vazby

- adheze

- růst migrace a diferenciací buněk

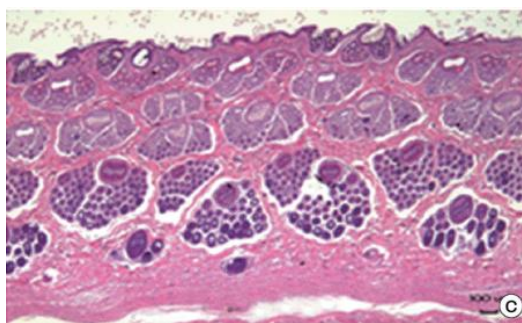
- migrace a architektura tkání



Obr. 2.24 - In vitro test- modelová situace. [32]

2.5.1.2 In vivo testy

Testují biologickou odezvu materiálů v živých organismech s aktivními, plně integrovanými systémy, k čemuž využívají vhodné zvířecí modely. Tento způsob testování poskytuje dvojí hodnocení založené jednak na získávání klinických dat v průběhu testovací doby a dále hodnocení histologických dat z experimentů z tkání odebraných post-mortem. Tak lze vyhodnotit komplexní reakci tkání na implantovaný materiál [9].



Obr. 2.25 - Histopatologie kůže králíka-in vivo test. [33]

Diamantu podobné uhlíkové (DLC) vrstvy díky své chemické inertnosti, korozivzdornosti a odolnosti proti opotřebení jsou velmi vyhledávaným materiálem pro aplikace v biomedicíně (lékařství), jako implantáty jsou používány již od počátku 90tých let. Sortiment lékařských přípravků jako jsou např. kyčelní a kolenní klouby, jsou opatřeny ochrannou vrstvou, která pomáhá snížit korozi a opotřebení a tím předcházet nebo zmírnit účinky vzájemné interakce materiálu s lidskými buňkami a roztoky, a tím prodloužit životnost implantátů ve prospěch pacientů. Během in vitro studií interakcí makrofágů (buňka usazená v tkáni, specializovaná na pohlcování cizorodých částic, např. odumřelých buněk) s DLC vrstvami bylo prokázáno, že DLC vrstvy nevyvolávají žádné zánětlivé reakce v buňkách. Proto jsou Diamantu podobné uhlíkové vrstvy pro své vlastnosti velmi vyhledávaným materiálem také v oblasti medicíny [34].

2.6 Alergie na materiály v kontaktu s lidskou tkání

Alergie je označením pro celý komplex onemocnění nabývajících mnoha nejrůznějších forem. Obecně jde o nesprávně mířenou autoimunitní reakci jako projev kontaktu organismu s rozličnými alergenem. V případě kontaktních alergií dochází ke kontaktu alergenu s kůží.[42]

Při testování biokompatibility můžeme v závislosti na materiálu pozorovat několik typů reakcí:

- tkáň odumírá při styku s materiálem, jedná se o nežádoucí reakci, materiál je toxický a není kompatibilní s lidskou tkání
- tělo vytváří okolo implantátu nepřilnavou vazivovou vrstvu nebo se jej snaží vyloučit (snaha vyloučit cizí těleso z lidského těla je přirozenou reakcí obranného systému, z hlediska úspěšnosti implantátu je to nežádoucí reakce, pokud tělo reaguje vytvořením vazivové vrstvy, jedná se o takzvaný bioinertní materiál
- tělo vytváří pevnou přilnavou vazbu s implantátem (tato reakce je vysoce žádoucí pro takzvané bioaktivní materiály)
- materiál se rozpouští (jedná se o specifickou verzi bioaktivních materiálu, této zvláštní odezvy je využíváno u resorbovatelných materiálu) [43]

Dermatitidy jsou nejčastějšími záněty kůže neinfekčního původu. Dodnes neexistuje jednotný názor na klasifikaci dermatitid, které tradičně bývají děleny na nealergické (tj. dermatitidy) a alergické (tj. ekzémy). Řada autorů však používá termín ekzém a dermatitis jako synonyma. Kontaktní dermatitida je zánětlivé kožní onemocnění způsobené stykem s látkami ze zevního prostředí, a to alergenem nebo iritancii. Histopatologicky jde o poškození pokožky charakterizované spongiózou. Klinický obraz dermatitidy je variabilní – skvrny, papuly, vezikuly, může být přítomen otok a subjektivně svědění. U chronické dermatitidy převažuje zhrubnutí kůže a olupování kůže.

2.6.1 Alergeny odpovědné za vznik ekzému

Nejčastější alergenem v současné době jsou soli kovů - nikl, chrom, kobalt a paladium, dále peruánský balzám, látky používané v kosmetice jako například lanolin, parfém, parabeny a jiné konzervační látky, dále jsou to pryskyřice přírodní i syntetické (epoxydy, akryláty a polyestery), antioxidanty pryže a akcelerátory vulkanizace.

Kobalt a chróm se nacházejí v kovových slitinách, většinou alergie na oba kovy spolu úzce souvisí.

2.6.2 Alergie na nikl

Nikl představuje riziko v niklovných, galvanovných, laboratořích, v rudném i jiném průmyslu. V ostatních případech vyvolává převážně neprofesionální ekzémy z poniklovaných předmětů denní potřeby a bižuterie. Snáze se uvolňuje ze slitin než chróm. Soli niklu jsou užívány prakticky ve všech živnostech, v průmyslu i v domácnosti. Nikl se vyskytuje v oděvní bižuterii (Obr. 2.26), zdrhovadlech, knoflících, brýlových obrubách, klenotech ze stříbra a bílého zlata, opascích, kovových částech rtěnek, lékařských a zubařských nástrojích, řemíncích hodinek, náprstcích, jehlách, nůžkách, žiletkách, pinetkách do vlasů, klíčích, psacích potřebách, mincích, nábytkovém kování, vodovodním potrubí a kohoutcích, dveřních klikách, židlích, deštnících. Nikl se může rovněž vyskytovat v bělicích činidlech, vlasových barvách, v barvách a glazurách, ve výrobcích z minerálních olejů, chemických hnojivech, cementu. V průmyslu jako součást niklovaných legovaných ocelí, výjimečně jako stopová kvanta niklu v textiliích. Známá je džínová dermatitida periumbilikální po knoflíku u džínových kalhot. V cigaretovém kouři je přítomen karbonyl niklu v množství 1,1 až 3,1 mg/kus.[42,43]



Obr. 2.26 - Alergická reakce způsobená niklem[42]

2.6.3 Chróm

Kontaktní alergie vzniká po kontaktu se sloučeninami šestimocného chrómu, které pronikají kožní bariérou a v kůži se redukují na vlastní alergen – chróm trojmocný.

Tento vlastní alergen, chróm trojmocný, se vyskytuje převážně v zevním prostředí, kožní bariérou téměř vůbec neproniká. Pochromované předměty mohou vyvolat alergické reakce bezprostředně po galvanizaci. Styk s chromovanými předměty (na rozdíl od poniklovaných) nepůsobí alergikům žádné potíže, ze slitin se chróm uvolňuje málo. Chromový ekzém má charakter chronického numulárního ekzému, bývá velmi úporný, špatně reaguje na léčbu a přechází do chronicity. Při postižení rukou způsobuje invaliditu.[43,44]

2.6.4 Kobalt

V přírodě provází chrom a nikl a bývá většinou sekundárním alergenem. Samostatně se vyskytuje jako součást barev na sklo a porcelán (modrá barva) a jako součást tvrdidel některých pryskyřic. Kobaltnaftenát je katalyzátorem při zpracování polyesterových pryskyřic. Kobalt může být alergenem obráběčů kovů, při obrábění legované oceli alergenem lakýrníků. Je přítomen ve stopách v cementu.[42,43,44]

Alergie na kovové implantáty je relativně vzácná. Alergie na nikl je udávána u 13%, na kobalt u 3 %, na chrom u 1 % populace. Ne vždy jsou pacienti s podezřením na alergii na kovy odborně vyšetřeni, ne vždy se na možnost kontaktní alergie na kožní cement pomýšlí. Data o pacientech s alergií na implantáty je možné najít v tzv. Mnichovském registru (Münchner Implantat-Allergie Register. Alergie na implantát se může projevit jako lokální či systémový ekzém, poruchy hojení rány, trvající otoky a výpotky, aseptické luxace. Zvláště ekzémy při osteosyntézách blízkých kožnímu krytu (kotník), které zmizí po extrakci osteosyntetického materiálu, ukazují na klinicky relevantní kontaktní alergii na kovy. Po implantaci hřebů s vysokým obsahem niklu byla často pozorována urtika. Rovněž je popisováno mokvání, zarudnutí, svědění a zhoršené hojení ran při alergii na nikl u pacientů po cerkláži sternu nebo po použití svorek na kožní steh.[45]

U pacientů s endoprotézami se alergie na implantát projevuje spíše chronickým otokem, výpotkem, bolestmi nebo aseptickou luxací.

V posledních letech se objevilo několik publikací, které u pacientů s alergií na kovy po implantaci kyčelního kloubu popisují lymfocytární infiltráty v periimplantační krajině. Dosud není jasné, za jakých podmínek dochází ke vzniku periimplantačních lymfocytárních infiltrátů a jak přesně vypadá histologický obraz alergické reakce na implantát.[45,46]

2.7 Kovové materiály využívané pro tvorbu implantátů

Materiály používané pro ortopedické implantáty a obzvláště pro kloubní náhrady, musí mít zvýšenou odolnost proti korozi v lidském těle, vysokou pevnost, odolnost proti únavě a proti opotřebení a samozřejmě musejí být netoxické a biokompatibilní. Pro výrobu implantátů se užívají materiály nejčastěji ze skupiny biotolerantních. Podle mechanických vlastností je materiál posuzován pro možnosti použití.

Hlavními mechanickými vlastnostmi jsou:

- Tvrdost
- Mechanická pevnost
- Modul pružnosti
- Poměrné prodloužení
- Únavová pevnost

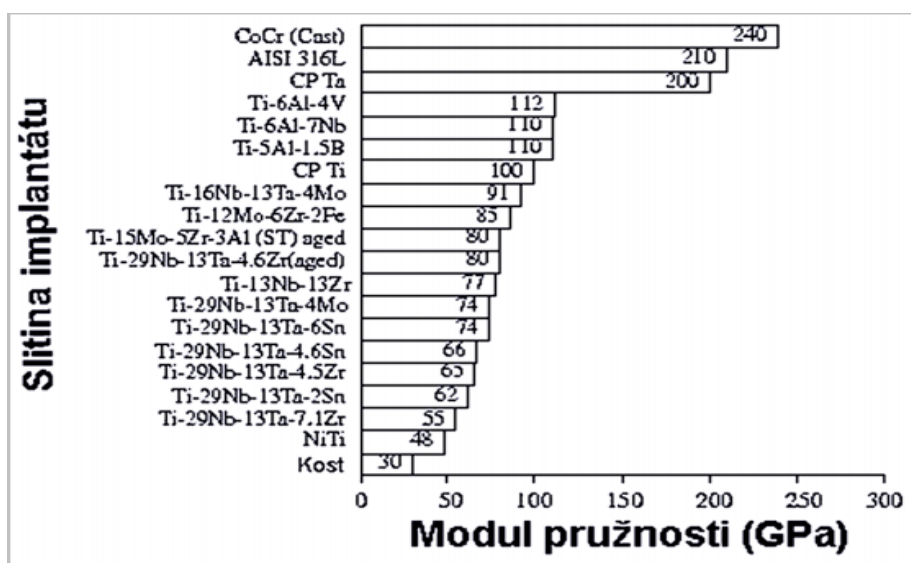
Pokud implantát selhává mechanickými vlastnostmi, pak se nazývá biomechanicky nekompatibilní. Nahrazovaný materiál by měl mít stejné mechanické vlastnosti jako kosti. Modul pružnosti v tahu kosti kolísá od 4 do 30 GPa podle druhu a tvaru kosti. Současné materiály implantátů mají výrazně vyšší modul pružnosti než kost, což vede k deformaci kosti a následkem toho se implantát uvolní. Tato biomechanická inkompatibilita vede k odumření kostních buněk tzv. stress shieldings effect. Proto je důležité používat materiály s vysokou pevností a malým modulem, blížící se modulu kosti, aby bylo možné dosáhnout co nejdelší životnosti implantátu a oddálit revizní operaci [47,48].

Velmi důležitá vlastnost materiálu je jeho korozní odolnost v lidském těle a odolnost proti opotřebení. Koroze materiálu v těle pacienta má za následek uvolňování kovových iontů z implantátu do těla pacienta.

Uvolněné ionty způsobují alergické reakce a otravu. Funkční doba implantátu je ovlivněna jeho odolností proti otěru. Uvolněné částice z implantátu se při nízké odolnosti materiálu shromažďují v okolních tkáních a způsobují záněty. Zvyšování korozivzdornosti a otěruvzdornosti je prioritní směr vývoje materiálů pro implantáty lidského těla. V důsledku mikropohybů implantátu a kosti dochází k nedokonalému zarůstání implantátu do kosti. Mezi implantátem a kostí se vytvoří vazivová tkáň. Proto je vhodné použít materiály, které podporují srůstání implantátu s kostí. Zde hrají hlavní roli vlastnosti povrchu implantátu, chemické složení a povrchová drsnost [48,49].

Výroba implantátu samotných probíhá v současné době za pomoci rozdílných technologií a materiálů. V tomto shrnutí bude poukázáno hlavně na materiály kovové, které jsou pro tuto diplomovou práci stěžejní. Z kovových materiálů se používají převážně korozivzdorná ocel AISI316 L, kobalt – chromové slitiny Co-Cr a slitiny na bázi titanu. Prvky jako Cr, Ni a Co se díky korozi uvolňují do lidského těla. Navíc slitiny na bázi Co-Cr a 316 L mají mnohem větší modul pružnosti než kost, (obr. 2.27), a proto ji časem znehodnotí a uvolní se z ní. Díky těmto problémům je v poslední době veliký nárůst použití titanových slitin pro tělní implantáty.

Titanové slitiny díky svým výjimečným vlastnostem jako netečnost v prostředí lidského těla, vysoké měrné pevnosti a nízké hustotě, jsou vhodným materiálem pro slitiny kloubních náhrad. První pokusy o použití titanu pro náhrady sahá do 30. let 20. století. Pro výrobu titanových náhrad se užívá přednostně slitina Ti-6Al-4V [47,48,49].



Obr. 2.27 - Moduly pružnosti slitin ocelí pro výrobu implantátů. [49]

2.7.1 Korozivzdorná ocel AISI 316 L – ČSN 17 349

Použití oceli AISI 316 L je výhodné pro její nízkou cenu a snadné technologické zpracování. Ocel má vysoké mechanické vlastnosti, není náchylná na plastické lomy.

AISI 316 L, je austenitická, svařitelná ocel s velmi nízkým obsahem uhlíku, odolná mezikrystalové korozi velmi často používaná pro využití v medicíně. Lze použít pro styk s potravinami, při styku s pitnou vodou je omezeno hraničním obsahem Ni. Nemagnetická, leštitelná, nekalitelná ocel je vhodná k tváření za studena, třísková obrobitelnost je dobrá. Typické složení oceli AISI 316 L (Tab. 2.2)

Tab. 2.2 - Chemické složení a mechanické vlastnosti oceli AISI 316L. [49]

Chemické složení		Mechanické vlastnosti při 25°C	
Prvek	%	Hustota ($\times 1000 \text{ kg/m}^3$)	8
C	0,03	Poissonova konst.	0.27-0.30
Mn	2,00	Modul pružnosti (GPa)	190-210
Si	1,00	Mez pevnosti v tahu (Mpa)	480
Cr	16,0-18,0	Mez kluzu (Mpa)	170
Ni	10,0-14,0	Prodloužení (%)	40
P	0,045	Kontrakce (%)	50
S	0,03		
Mo	2,0-3,0		

2.7.2 Slitiny typu Co-Cr-Mo

Slitiny na bázi Co-Cr-Mo mají lepší biokompatibilitu, velmi vysoké mechanické vlastnosti a jsou poměrně dobře technologicky zpracovatelné (Tab. 2.3). Mají velmi vysokou odolnost proti opotřebení. Chemické složení slitiny podstatně zvyšuje cenu implantátu [49,50].

Tab. 2.3 - Chemické složení a mechanické vlastnosti materiálu Co-Cr-Mo- ISO 5832/4. [49]

Chemické složení		Mechanické vlastnosti v litém stavu	
Cr	26,5 – 30,0	Mez únavy 10^7 cyklu	276
Mo	4,5 – 7,0	Mez pevnosti v tahu (Mpa)	724
Ni	1,0 max	Mez kluzu (Mpa)	517
Fe	1,0 max	Prodloužení (%)	10
C	0,35 max		
Mn	1,0 max		
Si	1,0 max		
Co	základ		

2.7.3 Slitiny na bázi titanu

Slitiny titanu se vyznačují velmi dobrou biokompatibilitou, vysokou měrnou pevností a velmi dobrou korozivzdorností i v agresivních prostředích. Čistý titan je velmi plastický, ale již s malým poměrem příměsí se jeho mechanické vlastnosti prudce zlepšují. Vysoká reaktivnost titanu způsobuje sycení taveniny prvky atmosféry jako O, H, N, které snižují mez cyklické únavy. Proto je jeho tavení a tepelné zpracování nutné provádět v inertní atmosféře nebo ve vakuu. Tento postup výrazně prodražuje a komplikuje jeho zpracování. Nejvýznamnější slitina používaná pro výrobu implantátů je slitina Ti₆Al₄V ELI – ISO 5832/3 (Tab. 2.4) [48,49,50].

Tab. 2.4 - Chemické složení a mechanické vlastnosti materiálu Ti₆Al₄V- ISO 5832/3.[48]

Chemické složení		Mechanické vlastnosti	
Al	5,5 – 6,75	Hustota ($\times 1000 \text{ kg/m}^3$)	4,5
V	3,5 – 4,5	Modul pružnosti (GPa)	115
Fe	0,3 max	Mez pevnosti v tahu (Mpa)	980
O	0,2 max	Mez kluzu (Mpa)	850
C	0,08 max	Prodloužení (%)	12
N	0,05 max		
H	0,015 max		
Ti	základ		

3 Stanovení cílů

Tato práce je zaměřena na vývoj a výzkum tenkých uhlíkových vrstev s ohledem na využití v medicíně. Ze studia odborné literatury zaměřené na danou problematiku byly v korelaci se zadaným cílem diplomové práce stanoveny hlavní cíle práce:

- 1) Provést depozice tenkých uhlíkových vrstev na substráty z lékařské oceli AISI 316L metodou plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD) se systematickou změnou depozičních podmínek za účelem různých tloušťek vrstev.
- 2) Zhodnotit vlastnosti vytvořených vrstev – morfologii a integritu povrchu, tloušťku a adhezi.
- 3) Zhodnotit jejich bariérové schopnosti vůči niklu ze substrátu.
- 4) Zhodnotit souvislosti mezi depozičními parametry a charakteristikou vrstev.

4 Experimentální část

Experimentální metody této diplomové práce je možno rozdělit na 4 základní skupiny:

- 1) Příprava a následná depozice tenké uhlíkové vrstvy na substrát z oceli AISI 316 L.
- 2) Výzkum deponované vrstvy z hlediska morfologie a integrity povrchu.
- 3) Výzkum adheze vrstev.
- 4) Měření vyluhovatelnosti alergenních prvků.

4.1 Použité experimentální metody a materiály

4.1.1 Materiál substrátu

Za materiál substrátu byla vybrána lékařská ocel AISI 316 L (Tab. 4.1). Chemické složení určeno metodou XRF (rentgenová fluorescence) na přístroji katedry materiálů v Liberci (spektrometr a ruční analyzátor DELTA). Vzorky z této oceli, na které se deponovaly uhlíkové vrstvy, bylo nejdříve nutno rozdělit z původního rozměru 1,5 x 0,5 m na malé vzorky. Toto bylo z důvodu tepelného neovlivnění materiálu provedeno na NC hydraulických nůžkách, které se nachází v laboratořích katedry strojírenských technologií v budově L technické univerzity v Liberci.

AISI 316L	
Si [Wt%]	0.38
Cr [Wt%]	17.5
Mn [Wt%]	1.36
Fe [Wt%]	67.2
Ni [Wt%]	10.4
Cu [Wt%]	0.36
Mo [Wt%]	2.13

Tab. 4.1 - Chemické složení oceli AISI 316L použité na vzorky

4.1.2 PECVD aparatura

Pro vytvoření uhlíkových vrstev byla použita metoda RF PECVD, kde základním procesem byla depozice z plynné fáze za pomoci chemické reakce, rozkladu CH_4 , ve vysokofrekvenčním elektrickém poli (vysokofrekvenční doutnavý výboj), při sníženém tlaku.

Hlavní provozní jednotky:

- Generátor** - generátor RF elektrické energie vytváří napětí o frekvenci 13,56 MHz, maximální výkon je 1200W (Obr. 4.1)
- Řídicí systém** - zařízení je vybaveno řídicím systémem, který zajišťuje vysokou přesnost parametrů procesu (dávkování plynu, tlak, výkon).(Obr. 4.1)



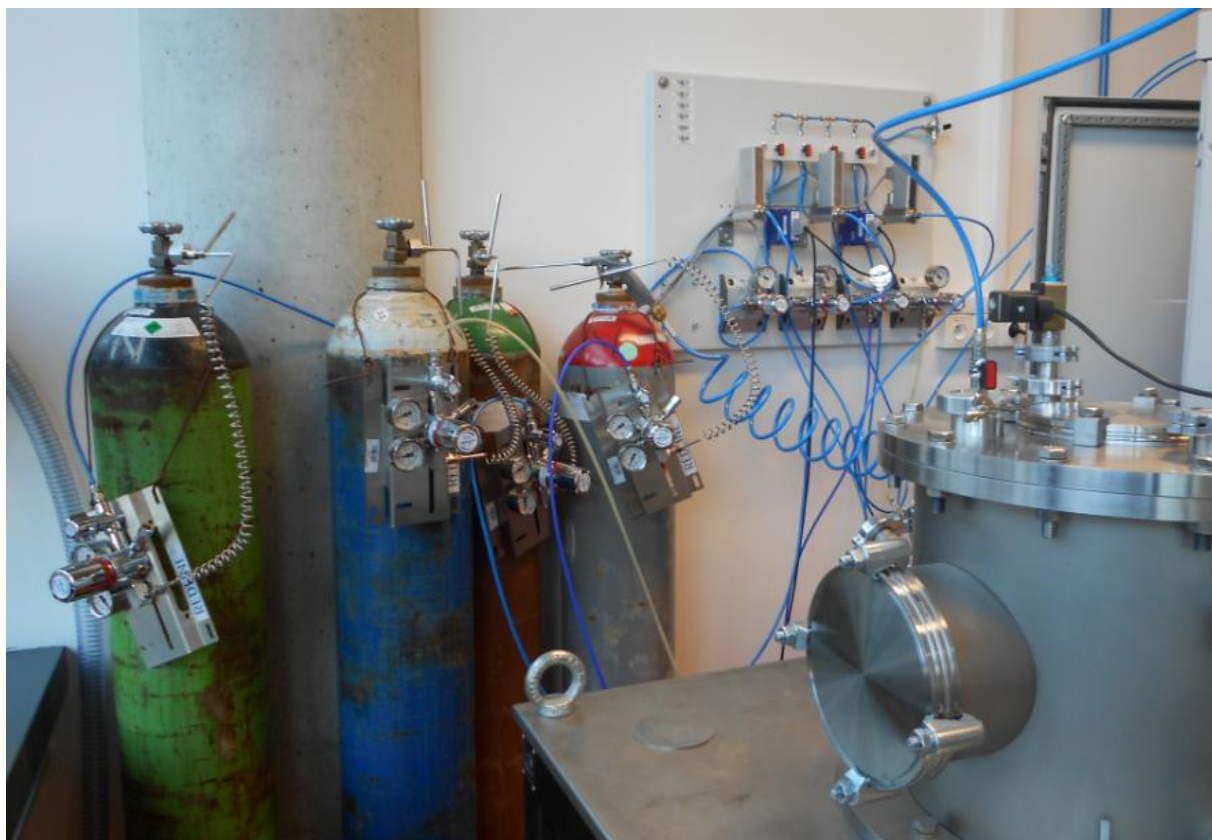
Obr. 4.1 - Řídicí sestava se zabudovaným vysokofrekvenčním zdrojem.

- Vakuová komora**, která je zároveň plazmovým reaktorem; průměr - 345mm, výška - 360mm.
- Vysokofrekvenční elektroda** - je dolní elektrodou (katodou), která je současně stolcem pro umístění vzorku k modifikaci. (Obr. 4.2)



Obr. 4.2 - Depoziční vakuová komora.

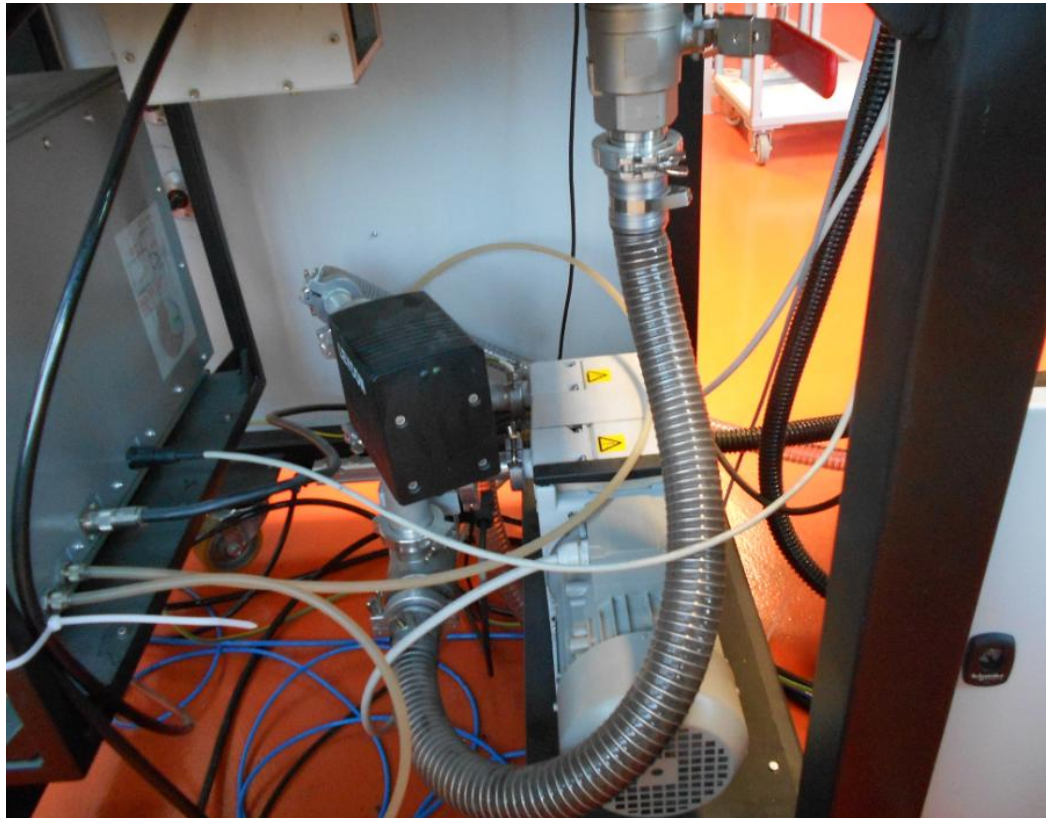
•**Plynové lahve** – pracovní plyny pro různé typy depozice (Ar, O₂, N₂, CH₄). (Obr. 4.3)



Obr. 4.3 - Pracovní plyny.

•**Systém vakuace** – zajištěno olejovou rotační vývěvou s rychlostí čerpání 16 litrů/hod (Obr. 4.4). Vývěva je uložena ve stolku, který je podstavou pro vakuovou komoru.

Komora je během depozice chlazena dvou okruhovým chladicím systémem. Jako chladicí médium se využívá proudící voda.

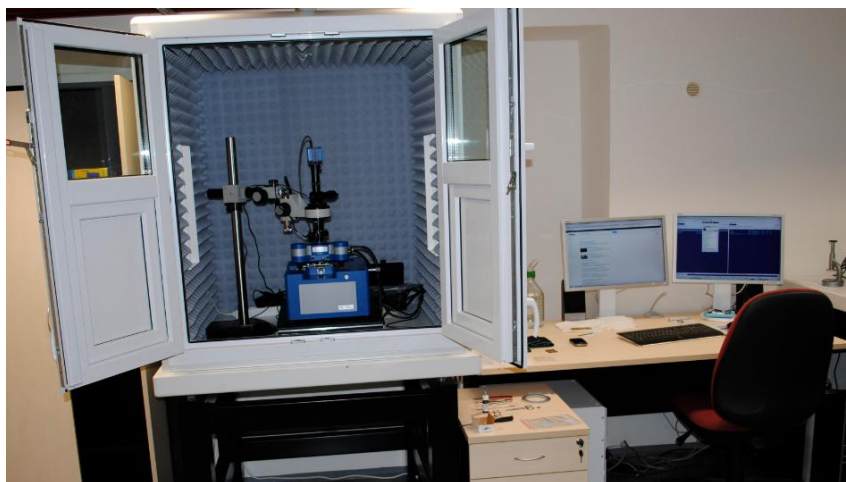


Obr. 4.4 - Olejová rotační vývěva (uložena ve stolku vakuové komory).

4.2 Hodnocení morfologie a integrity povrchu

4.2.1 Mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy - AFM)

Veškeré měření pomocí AFM mikroskopie probíhalo na přístrojích katedry materiálů na TUL v Liberci (Obr. 4.5).



Obr. 4.5 - JPK Nanowizard III na KMT TUL v Liberci.

AFM využívá sondu, která rastruje povrch vzorku ostrým hrotem. Hrot je několik μm dlouhý s poloměrem zakřivení okolo 10 nm. Je umístěn na volném konci raménka (cantileveru), které je dlouhé 100 až 200 μm . Mezi hrotem a povrchem vzorku lze při malých vzdálenostech (max. několik desítek nm) pozorovat nezanedbatelné silové působení. Při tomto silovém působení se uplatňují především odpudivé a přitažlivé síly krátkého dosahu (van der Waalovy síly, kapilární síly, Pauliho odpudivé síly, aj.). Tyto síly působí u jakéhokoli vzorku nezávisle na jeho vodivosti, proto hrot ani povrch vzorku nemusí být vodivé, což je velká výhoda této metody oproti STM (Scanning Tunneling Microscopy). Vzájemné silové působení mezi hrotem a povrchem vzorku způsobuje ohyb a odklon raménka. Ohyb raménka je snímán citlivým (zpravidla laserovým) snímačem. Na základě tohoto snímání je pak pomocí počítače vytvářen celkový obraz povrchu vzorku. Aby rozlišení změn topografie povrchu zkoumaného vzorku bylo co největší, využíváme při měření strmějších oblastí uvedené závislosti (Obr 4.6). Podle oblasti závislosti, ve které pracujeme, rozlišujeme kontaktní a nekontaktní režim AFM [22, 50,52].



Obr. 4.6 - Závislost výslednice působících atomárních sil na vzdálenosti hrotu od povrchu. [50,22]

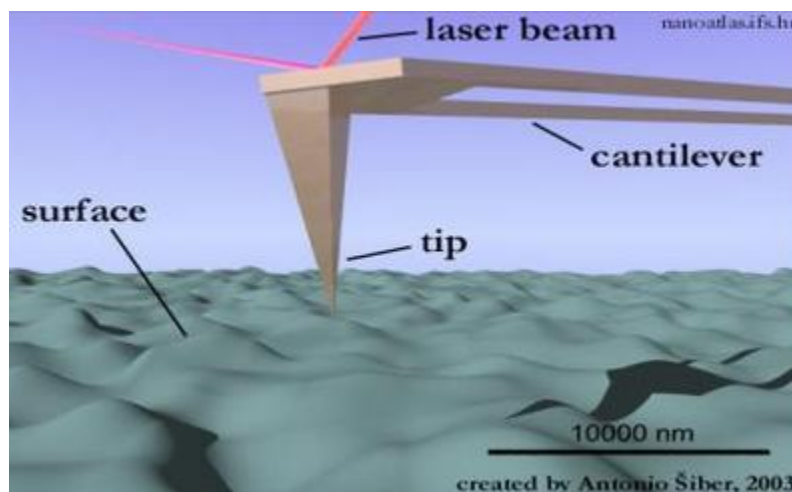
V kontaktním režimu AFM je udržován jemný mechanický kontakt mezi hrotem a povrchem vzorku. Jejich vzájemná vzdálenost je max. 0,1 nm. Tuhost raménka, na němž je upevněn hrot, musí být nižší, než je vazebná síla mezi atomy vzorku. Výsledná síla působící mezi hrotem a povrchem je odpudivá a pohybuje se v rozmezí od 10^{-8} N po 10^{-6} N. Kontaktní režim lze provozovat ve dvou modifikacích: s konstantní výškou nebo s konstantní silou. V první z nich se hrot pohybuje ve vodorovné rovině XY a měří se ohnutí raménka. V druhé modifikaci se prostřednictvím zpětné vazby udržuje konstantní ohyb raménka, mění se poloha hrotu vzhledem k ose Z. Častěji je využíváno modifikace s konstantní silou. Měření je sice pomalejší, ale přesnější.

Při nekontaktním režimu AFM raménko s hrotem kmitá v blízkosti povrchu vzorku, přičemž jejich vzájemná vzdálenost kolísá od 1 nm po několik desítek nm. Výsledná síla mezi hrotem a povrchem vzorku je přitažlivá a pohybuje se okolo 10-12 N.

Měření je proto obtížnější než v kontaktním režimu. Jestliže se mění průměrná vzdálenost hrotu od povrchu vzorku, dochází ke změně rezonanční frekvence a amplitudy kmitů hrotu. Na základě sledování těchto změn se pak prostřednictvím počítače vytváří obraz topografie povrchu vzorku. Při nekontaktním režimu AFM se dosahuje nižšího rozlišení než při kontaktním režimu.

Přesto je nekontaktní režim výhodnější pro studium měkkých a pružných vzorků, protože při něm nedochází k poškození či kontaminaci povrchu vzorku [22,50,51].

Při některých měřeních se využívá tzv. poklepový režim AFM. Při tomto režimu raménko s hrotem také kmitá v blízkosti povrchu vzorku (Obr. 4.7). Rozkmit raménka je ovšem větší než v předchozím případě. Proto dochází k občasnému dotyku hrotu s povrchem. Obraz je tu opět vytvářen na základě sledování změn rezonanční frekvence a amplitudy kmitů hrotu. Tento režim je výhodnější než kontaktní, pokud hrozí nebezpečí poškození vzorku. Je také výhodnější než nekontaktní režim, a to v případě, že snímáme povrch, který má větší rozpětí v ose z. Příčné rozlišení AFM obrazu je určeno dvěma faktory: velikostí obrazu a křivostí špičky hrotu. Ostřejší typy hrotů pro AFM mají poloměr křivosti okolo 5 nm. Při využití těchto hrotů může být dosaženo příčného rozlišení o velikosti 1 až 2 nm. Pomocí AFM bývá snímána zpravidla čtvercová oblast povrchu vzorku, která je rovnoměrně rozdělena na 512 x 512 měřících bodů. Oblast o rozměrech 1mm x 1mm tedy můžeme nasnímat s rozlišením okolo 2 nm ($512 \gg 1\text{mm}$). Pokud tedy předpokládáme, že je využito ostřejších typů hrotů, pak má tato oblast optimální rozměry pro AFM měření. Jsou-li rozměry snímané oblasti větší, je rozlišení povrchu vzorku menší pouze vlivem její větší velikosti.

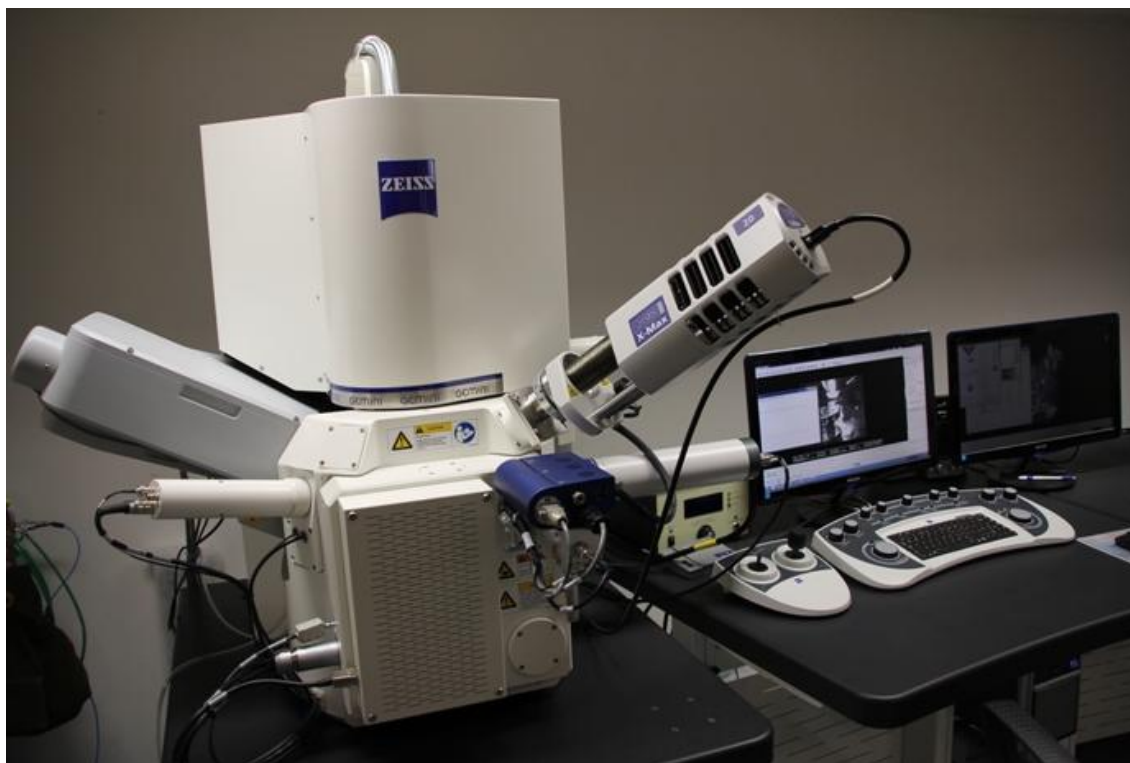


Obr. 4.7- Princip měření metodou AFM. [22].

Zmenšíme-li rozměry snímané oblasti pod optimální hodnotu, pak se vzhledem k velikosti poloměru křivosti použitého hrotu rozlišení obrazu nezvětší. Pomocí AFM tedy nelze dosáhnout věrného atomárního rozlišení.[22,50,51,52]

4.2.2 SEM – Rastrovací elektronový mikroskop

Zkoumání vzorků pomocí rastrovací elektronové mikroskopie s možností EDS analýzy proběhlo na přístroji Carl Zeiss ULTRA Plus s mikroanalytickým systémem OXFORD Instruments (Obr. 4.8). Toto zařízení je součástí laboratoře analytických metod, oddělení tvorby a hodnocení nanostruktur katedry materiálů na TUL.



Obr. 4.8 - Rastrovací elektronový mikroskop Carl Zeiss ULTRA Plus s mikroanalytickým systémem OXFORD Instruments.

Rozlišení:

- 1nm - 15 kV
- 1,6 nm - 1 kV
- Zvětšení: 12 – 1 000 000 x v SE módu
- Urychlovací napětí: 0,02 – 30 kV

Světelné mikroskopy využívají k zobrazení elektromagnetické vlnění ve viditelné oblasti, případně jí blízké. Rozlišovací mez je omezena difrakčním limitem, který tvoří přibližně polovina vlnové délky použitého světla. Elektronové mikroskopy, jak už název napovídá, využívají k zobrazení elektronů.

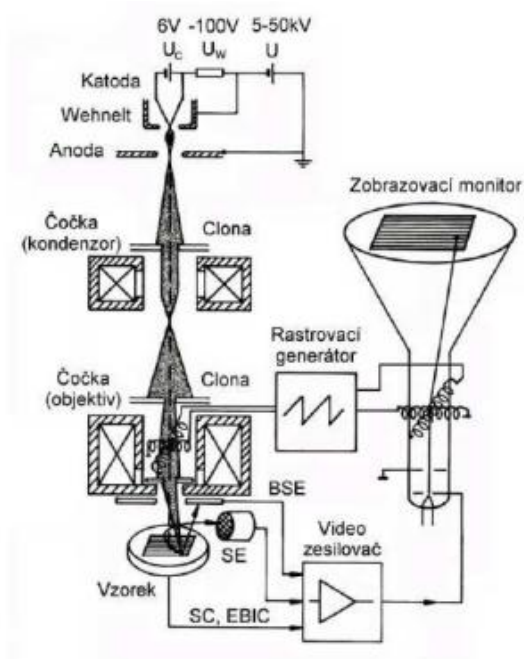
Elektron popsal J. J. Thompson v roce 1897, ale cesta do mikrosvěta i nanosvěta se otevřela až klíčovým objevem, se kterým přišel L.d. Broglie (Obr. 4.9).



Obr. 4.9 - Luis de Broglie.[54].

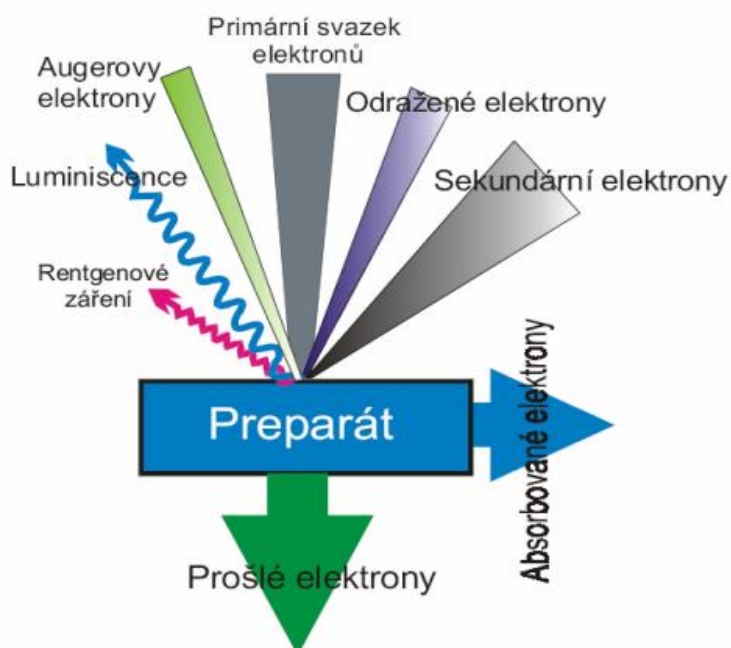
Ten v roce 1925 navrhl, že rychle letící částice mají nejen korpuskulární, ale i vlnový charakter jako světlo, dosud využívané pro zobrazení ve světelném mikroskopu. Objev to byl tak významný, že Luis de Broglie za něj získal v roce 1929 Nobelovu cenu za fyziku. Vlnová povaha elektronů byla vzápětí potvrzena elektronovou difrakcí. Analogií k fokusaci světla skleněnými čočkami, které by jinak byly pro rychle letící elektrony nepřekonatelnou bariérou, se staly dlouhé elektromagnetické cívky (solenoidy), které ovlivňují dráhu letícího elektronu magnetickým polem, které vytváří proud tekoucí v jejich vinutích.[53]

Mikrostruktura je v rastrovacím elektronovém mikroskopu (Obr. 4.10) studována ve vakuu pomocí elektronového svazku. Optická soustava u SEM se skládá z osvětlovacího systému, kam patří elektronová tryska a kondenzor. Svazek elektronů z vhodného zdroje (elektronová tryska např. žhavené wolframové vlákno) urychlený napětím až 50 kV je zaostřen na plošku tuhého vzorku (průměr svazku je 1 až 5 μm), kde elektrony proniknou do hloubky několika μm pod povrch vzorku. Odražené elektrony mají energii poněkud menší než elektrony dopadající, ale řádově srovnatelnou, zatímco sekundární elektrony mají energii podstatně nižší. Protože oba tyto typy elektronů charakterizují morfologii povrchu vzorku, jsou registrovány a analyticky využívány. [59]



Obr. 4.10 - Schématické zobrazení SEM. [60]

Zobrazovací systém tvoří vychylovací cívky a objektiv. Dalšími komponentami SEM jsou detektor, modulační systém, obrazovka a výpočetní technika. Emitované primární rentgenové záření vzniklé ve vzorku je analyzováno v rentgenovém spektrometru (vlnově-disperzní, energiově-disperzní s Si(Li) detektory - metoda EDS). [55] Při dopadu elektronů dochází současně k několika procesům (Obr. 4.11):



Obr. 4.11 - Interakce elektronů s povrchem vzorku. [56]

4.2.2.1 Detektory SEM

Elektronové mikroskopy jsou vybaveny mnoha sofistikovanými detektory, které umožňují získat velké množství informací o pozorovaném vzorku. Detektory se dělí podle druhu elektronů, které detekují. Dané detekované elektrony přináší rozdílné informace o vzorku. Základní detektory jsou :

- 1)SE detektor – detektor sekundárních elektronů.
- 2)BSE detektor – detektor zpětně odražených elektronů.
- 3)TE detektor – detektor prošlých elektronů.
- 4)EDS / WDS - detekce charakteristického RTG záření, používá se pro analýzu chemického složení vzorků. Metoda dokáže zjistit jaké prvky a v jakém množství se nacházejí ve vzorku.
- 5)EBSD – difrakce zpětně odražených elektronů, používá se pro krystalografickou analýzu vzorků. Metoda dokáže přesně zjistit orientaci krystalové mřížky ve studovaném vzorku.

Sekundární elektrony (SE) jsou detekovány scintilačními detektory, jejichž katoda “odsává” SE z prostoru nad vzorkem (rychlé, velmi energetické, odražené elektrony se tak do scintilátoru nemohou dostat). Vznikající signál se převádí na zobrazovací jednotku, čím větší je počet SE, tím světlejší bod dostáváme. SE se mohou dostat maximálně z hloubky několika nanometrů, proto zobrazení SE přináší informaci pouze o povrchové vrstvě. Sekundární elektrony jsou elektrony uvolněné po dopadu primárního svazku, avšak mají mnohem menší energii (asi 50 eV). Mohou být uvolněny některými nepřímými procesy.[55,56]

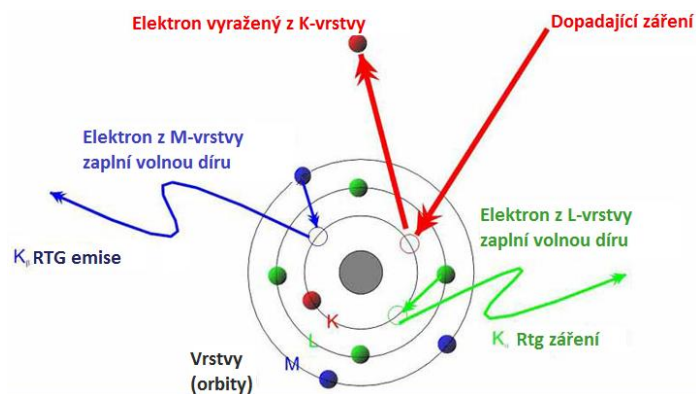
Odražené elektrony, jejichž počet je závislý na protonovém čísle, jsou detekovány vždy dvěma detektory a vzniklý obraz dává informaci o fázovém složení pevných vzorků. Fáze s vyšším průměrným protonovým číslem odrážejí elektrony více a odpovídají jim tak na obrazovce světlejší plochy. Zpětně odražené elektrony mají energii srovnatelnou s energií primárního elektronového svazku. Vystupují z větší hloubky (řádově desítky mikrometrů) a přináší tedy informaci o lokálních změnách materiálu. Hovoříme o materiálovém kontrastu.[53,55]

4.2.2.2 EDS analýza

Charakteristické rentgenové záření je buzeno vysokoenergetickými elektronovými svazky a nese informaci o chemickém složení. Detekci RTG záření buď s rozkladem podle energie (polovodičové detektory) nebo vlnové délky (krystalové detektory) je možná kvalitativní i kvantitativní mikroanalýza vzorku (objem řádově desítky až stovky krychlových mikrometrů).[55]

Pro získání charakteristického spektra a následné vyhodnocení charakteristického RTG záření, je důležitá rychlá a přesná detekce RTG záření vystupujícího ze vzorku. Elektronový mikroskop (SEM nebo TEM) může být vybaven analyzátozem, který provádí rozklad RTG záření podle energie (Energy Dispersive Spectrometer - EDS) nebo podle vlnové délky (Wavelength Dispersive Spectrometer – WDS). Z důvodu toho, že byla EDS analýza použita pro získání výsledků v této práci, bude dále hovořeno pouze o ní.

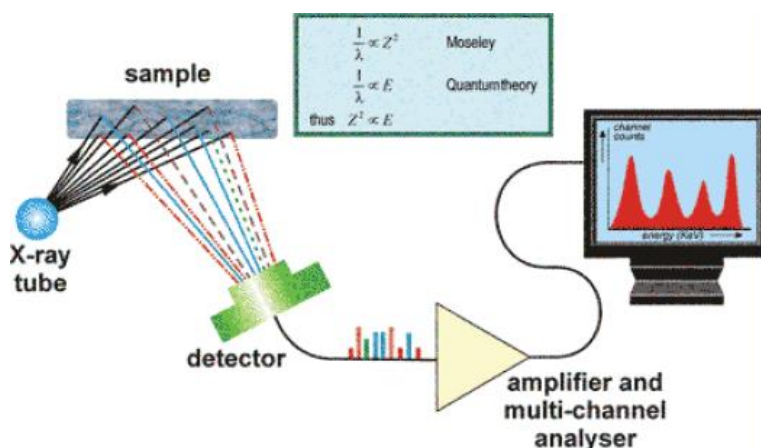
Energiově-disperzní analýza je vysoce účinná nedestruktivní metoda lokální kvalitativní a kvantitativní prvkové analýzy pevných látek. Je založena na interakci dopadajícího svazku urychlených elektronů a studovaného vzorku (Obr.3.2.2.2-1). Je-li energie primárního svazku elektronů vyšší než příslušná excitační energie, dochází k uvolnění elektronu z vnitřní sféry atomu (K, L, M). Do základního stavu se atom vrací zaplněním volného místa elektronem z vyšší sféry za současného vyzáření charakteristického RTG záření. Pomocí polovodičových spektrometrů pak měříme intenzitu RTG záření v závislosti na energii. Pomocí energiově-analýzy jsme schopni identifikovat chemické prvky s protonovým číslem 6 a více (od uhlíku dále).[57]



Obr. 4.12 - Princip interakce dopadajícího záření a studovaného vzorku.[58]

Princip EDS analýzy :

- 1) RTG signál ze vzorku prochází Be okénkem do kryostatu, ve kterém je Si(Li) detektor.
- 2) Absorbce RTG záření v krystalu \Rightarrow tvorba párů elektron – díra.
- 3) Páry jsou „odsávány“, vlivem předpětí a tvoří impuls, který je převeden na impuls energiový.
- 4) Rozdělení Energie je zobrazeno na obrazovce nebo registrováno zapisovačem ve formě píků (Obr. 4.13).



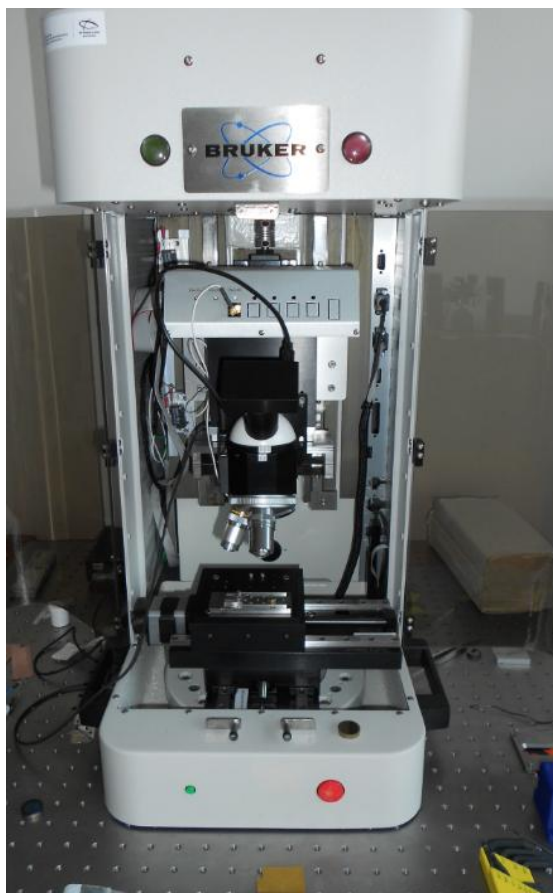
Obr. 4.13 - Posloupnost činností EDS analýzy.[61]

Samotná EDS může probíhat ve třech základních módech, jedná se o bodovou analýzu, liniovou analýzu a nakonec o plošnou analýzu. Tyto tři metody nám umožňují získat přehled a informace o tom, jaký prvek a v jaké koncentraci se nachází na specifikované pozici na vzorku (bodová analýza). Přehled o chemickém složení na určitém liniovém výběru na vzorku nám dává liniová analýza (velmi výhodná je tato analýza pokud chceme zjistit prvkové složení a procentuální rozdílnost u přechodu dvou strukturních fází). Plošná analýza dává informace o prvkovém složení povrchu (kvantitativním i kvalitativním v plošném rozsahu (výhodné při fázové analýze).

4.3 Hodnocení adheze a tloušťky vrstev

4.3.1 Scratch test

Hodnocení adheze vrstev pomocí metody scratch testu probíhalo na scratch testru firmy BRUKER (Obr. 4.14) v laboratořích KMT TUL v Liberci.



Obr. 4.14 - Scratch tester firmy Bruker v laboratořích KMT TUL v Liberci.

Technické parametry:

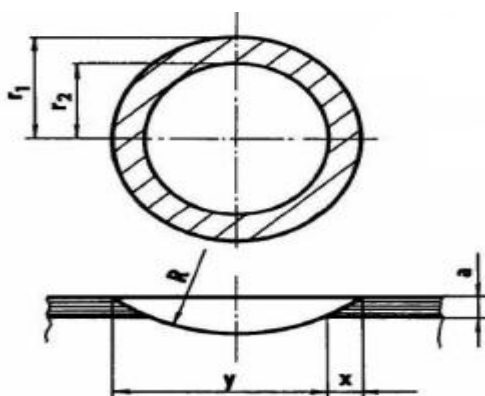
- rozsah zatížení – 5 mN – 240 N
- Integrovaný videomikroskop: optické objektivy 40x, 100x, 200x
- indenter- diamantový typu Rockwell

Standardní metodou pro vyhodnocování přilnavosti povlaků je tzv. scratch-test. Pro měření se využívá principu postupně se zvyšující zátěžné síly na diamantový Rockwellův hrot při současném posouvání špičky hrotu po měřené vrstvě. S ohledem na běžné hodnoty adheze se používá zátěžná síla v rozsahu 20 - 120 N.

Při měření vrstvy je možné detekovat akustickou emisi na hrotu. Dosažením kritické hodnoty zátěžné síly dojde k odtržení vrstvy od substrátu. To je doprovázeno skokovým zvýšením hodnoty akustické emise. Další způsob vyhodnocení je pomocí mikroskopu. Na stopě vytvořené hrotem se odečte místo, kde došlo k odtržení vrstvy. Při lineární závislosti dráhy na zátěži lze pak snadno určit kritickou hodnotu zátěže. Hodnota adheze větší než 60 N zajišťuje, že při běžných aplikacích nedojde ke stržení či odloupení vrstvy. Adheze povlaku závisí mimo jiné i na jeho celkové tloušťce a podkladovém materiálu.[62,63]

4.3.2 Kalotest

Princip této metody spočívá v tom, že se do vzorku vibrousí kulový vrchlík, který se na průmětu jeví jako mezikruží, obvykle se používá otáčející se ocelová kulička o průměru 10, 15, 20, 25, 30mm nebo 43mm potřená, brusnou diamantovou pastou o velikosti zrn mezi 0,5 – 1,0 μm nebo jemnější < 0,2 μm nebo suspenzí SiC (Obr. 4.15).



$$a = \sqrt{R^2 - r_1^2} - \sqrt{R^2 - r_2^2}$$

$$a \approx \frac{x \cdot y}{2R}$$

(6)

Obr. 4.15 - Princip výpočtu tloušťky vrstvy po kalotestu a příslušné početní rovnice (6).[59]

Mikroskopickým proměřením průmětu důlku (kaloty) lze získat příslušné rozměry umožňující vypočítat tloušťku posuzované vrstvy. Oblast použití je široká od 1 až 100 μm s přesností 2 – 4 %. Tuto metodu lze použít i pro měření tloušťek jednotlivých složek sendvičových vrstevnatých struktur.[59].



Obr. 4.16 - Kalotester a optický mikroskop.

Tato výzkumná metoda probíhala pod záštitou katedry materiálů KMT na TUL v Liberci. Při vybrušování kulových ploch byla použita jako brusný materiál diamantová emulze s drsností 5 mikronů. Otáčky přístroje při testu byly 1200ot/min. Poté co byly vybroušeny všechny vrstvy, byly vzorky přeneseny na optický mikroskop, kde byly odečteny průměry jednotlivých kulových vrchlíků. Tyto hodnoty poté posloužily k výpočtu tloušťek jednotlivých ploch. Pro připomenutí znovu uveden vzorec a obrázek pro výpočet

Na obrázku (Obr. 4.16) je zobrazen použitý kalotester s optickým mikroskopem. Na obrázku (Obr. 4.17) je zobrazen optický mikroskop laboratoří KMT TUL v Liberci, kde probíhalo samotné proměřování průmětů důlků.



Obr. 4.17 - Optický mikroskop Olympus BX51M laboratoří KMT na TUL v Liberci.

Parametry:

- Snímkování pouze v odraženém světle
- Možnosti: světlé a temné pole
- Zvětšení objektivů: 5, 10, 20, 50, 100
- Systém umožňuje reálné promítání snímaného obrazu na monitor PC

4.4 Hodnocení vyluhovatelnosti

4.4.1 Normy pro uvolňování alergenních prvků

Norma ČSN EN 1811 (42 1656) „Referenční zkušební metoda pro uvolňování niklu ze souprav, které se vkládají do propíchnutých částí lidského těla a z předmětů určených k přímému a dlouhodobému styku s pokožkou“, která se zabývá testováním uvolňování niklu z výrobku do testovacího roztoku byla v této práci použita pro hodnocení bariérových účinků vytvářených tenkých vrstev. Pro specifika potenciálního vyžití uhlíkových vrstev jsme provedli drobné úpravy podmínek pokusů, jak bude uvedeno.

Obsah normy ČSN EN 1811 (42 1656)

Nepříznivé reakce kůže na nikl je známa pro mnoho desetiletí. Nikl je nyní nejčastější příčinou kontaktní alergie v Evropě 10 až 20% populace žen a 1 až 3% populace mužů hodnocených epikutánním plátkovým testem mají alergii na nikl. Pokožkou vstřebávané ionty uvolňované z některých materiálů s obsahem niklu, které jsou určeny do propíchnutých uší nebo jiných propíchnutých částí lidského těla, nebo jsou v přímém a dlouhodobém kontaktu s lidskou tkání, způsobují její zvýšenou citlivost. Delší vystavení se rozpustným solím niklu má za následek alergickou kontaktní dermatitidu. Je známo, že na vyvolání zvýšené citlivosti na nikl jsou nutné vyšší hladiny působení než ty, které vyvolávají reakci u lidí s vyšší citlivostí. Lidé jsou různě citliví na nikl. Tento velice rozšířený zdravotní problém byl příčinou urychleného zavedení několika opatření navržených ke snížení jeho dalšího šíření. Tato opatření zahrnují i požadavky této normy, která poskytuje chemickou zkoušku *in vitro*, která co možná nejvíce odpovídá různým lidským biologickým reakcím, které se objevují při přímém a dlouhodobém styku kovových předmětů s obsahem niklu s pokožkou a propíchnutými částmi lidského těla. Tato norma umožňuje měřit množství uvolněného niklu z předmětu ponořeného na týden do roztoku umělého potu.

V této práci byl roztok umělého potu nahrazen fyziologickým roztokem. To bylo učiněno z důvodu nižší agresivity roztoku a také z důvodu toho, že fyziologický roztok je používán v testech lékařské techniky jakožto roztok simulující chování lidského těla.

Princip metody

Předmět, který má být zkoušen na uvolňování niklu, je umístěn na dobu jednoho týdne do zkušební roztoku. Koncentrace vyluhovaného prvku se určuje vhodnou analytickou

metodou, například spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem. Uvolněný nikl se vyjádří v mikrogramech na centimetr čtvereční za týden [$(\mu\text{g}/\text{cm}^2)/\text{týden}$].

Jelikož naše vzorky byly ve zkušebním roztoku 30 dní byly výsledný uvolněný nikl vyjádřen v mikrogramech na centimetr čtvereční za měsíc [$(\mu\text{g}/\text{cm}^2)/\text{týden}$].

Přístroje

Analytický přístroj umožňující detekovat koncentraci 0,01 mg niklu na litr ve finálním výluhu. Doporučuje se použít buď spektrometr s indukčně vázaným plazmatem (ICP-EOS, optický emisní spektrometr, nebo ICP-MS, hmotnostní spektrometr) nebo atomový absorpční spektrometr s elektrotermickou atomizací (GF-AAS).

Vodní lázeň nebo sušárna s termostatem, s chlazením nebo bez chlazení, schopné udržet teplotu $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$

Nádoba s víkem, vyrobené z nekovového materiálu neobsahujícího nikl a jiné případně zkoumané prvky, odolného vůči kyselině dusičné, jako je sklo, polypropylen nebo polystyren.

Vzorky

Definice plochy vzorku

Musí se analyzovat pouze takový povrch předmětu, který přichází do přímého a dlouhodobého kontaktu s pokožkou nebo jsou v kontaktu s propíchnutými částmi lidského těla. V případě předmětů vyrobených z homogenního materiálu se smí zkoušet celý povrch, protože by při procesu zakrývání mohla být vnesena chyba.

Stanovení plochy vzorku

Za předpokladu, že se předmět nosí nebo používá tak, jak je zamýšleno, stanoví se plocha vzorku v centimetrech čtverečních vyznačením jeho obrysu a změřením vhodným měřidlem. Aby se dosáhlo požadovaného stupně analytické citlivosti, musí se zkoušet plocha vzorku o velikosti nejméně $0,2 \text{ cm}^2$. V Případě nutnosti lze identické předměty zkoušet společně, aby se dosáhlo této minimální plochy. Čím je množství uvolněného niklu blíže k limitu uvedeném ve směrnici, nebo čím je plocha vzorku menší, tím je přesněji potřebné změřit povrch vzorku.

Zakrývání ploch jiných než plocha vzorku

Aby se zabránilo uvolňování niklu z jiných ploch než plochy vzorku, musí se takové plochy odstranit nebo ochránit před zkušebním roztokem. Toho lze dosáhnout například tak, že se na odmaštěný povrch vzorku nanese jedna nebo více vrstev vosku nebo laku, které se osvědčily při ochraně před uvolňováním niklu.

Postup zkoušky

Vzorek se umístí do zkušební nádoby. Na každý cm^2 plochy vzorku se přidá přibližně 1 ml zkušebního roztoku. Zkušební plocha musí být zcela ponořena. Není však nutné, aby byly ponořeny plochy kompletně chráněné voskem nebo lakem. Minimální objem přidávaného zkušebního roztoku musí být 0,5 ml bez ohledu na plochu povrchu. Zaznamenává se plocha vzorku a také množství použitého zkušebního roztoku. Nádoba se uzavře těsným víkem, aby se zabránilo odpařování zkušebního roztoku. Nádoba se ponechá v klidu bez míchání na vodní lázni nebo v sušárně s termostatem při teplotě $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$ po dobu $(168 \pm 2)\text{h}$. Po uplynutí (168 ± 2) hodin se vzorek opatrně vyjme ze sušárny. Vzorek se vhodným způsobem otočí, aby se získal roztok obsažený v případných dutinách. Vzorek se nesmí oplachovat.

V případě naší diplomové práce byly vzorky ponechány ve zkušebním roztoku po dobu 30 dní.

Výluh se kvantitativně převede do odměrné baňky vhodné velikosti, předem vypláchnuté kyselinou dusičnou. Aby se zabránilo opětovnému vylučování rozpuštěného niklu, přidá se do zkušebního roztoku zředěná kyselina dusičná tak, aby se dosáhlo koncentrace kyseliny dusičné přibližně 1% po doplnění baňky po rysku (V v ml) zkušebním roztokem.

Při volbě objemu odměrné baňky se musí vzít v úvahu citlivost přístrojů používaných pro stanovení niklu. Minimální konečný objem, na který se výluh smí zředit, jsou 2 ml. Pokud možno by se měla vynechat filtrace, jestliže se dá předpokládat ovlivnění výsledku v důsledku změny koncentrace a možnosti kontaminace. Zkušební roztok může být uchováván v chladničce při teplotě nižší než 10°C , pokud je využíván k přípravě kalibračních vzorků.

Stanovení niklu :

Všeobecné

Obsah niklu ve výluhu se stanoví pomocí analytického spektrometru. Pro stanovení obsahu niklu pomocí analytického spektrometru se musí použít následující postupy.

Kalibrační roztoky

Kalibrační roztoky použité pro stanovení niklu musí odpovídat složení zkušebnímu roztoku včetně přidávané kyseliny dusičné a adekvátně pokrýt rozmezí koncentrace niklu ve výluhu.

Mez detekce a mez stanovitelnosti

Pro určení meze detekce a meze stanovitelnosti a pro určení koncentrace odpovídající mezi detekce a mezi stanovitelnosti s rychlostí uvolňování se doporučuje použít zavedenou metodu jako ne např. standard IUPAC. Pokud je požadováno ředění výluhu, koncentrace niklu v zředěném výluhu musí být vyšší než mez stanovitelnosti.

Počet zkušebních vzorků

Pokud je to možné, musí být stanovení provedeno na nejméně třech vzorcích ze stejné šarže.

Počet opakovaných stanovení

Z každého výluhu se musí provést nejméně dvě opakovaná stanovení.

Slepé zkoušky

Pro každý vzorek se musí provádět duplicitní slepé zkoušky. Musí se použít identické nádoby, držáky a identický zkušební postup, s tím rozdílem, že do nádob není umístěn žádný vzorek. Musí se použít identické množství zkušebnímu roztoku a zředěné kyseliny dusičné.

4.4.2 ICP-EOS

V této diplomové práci byl použit přístroj ICP-OES značky *Optima 8000 Perkin-Elmer* pro hodnocení výluhů po interakci testované uhlíkové vrstvy na kovovém substrátu AISI 316L s fyziologickým roztokem. Hodnocení výluhů bylo prováděno v akreditované laboratoři Výzkumného ústavu v Ústí nad Labem. *Přístroj Optima 8000 Perkin-Elmer* je sekvenční optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem, který umožňuje tzv. duální sledování plazmatu; jak radiální, tak axiální. Přístroj je vybaven koncentrickým zmlžovačem a je ovládán pomocí software ICP WinLab 32. Tento software umožňuje nejen ovládání přístroje, ale také úpravu naměřených spekter, včetně vyznačení bodů korekce pozadí a přepočítání již naměřených výsledků po úpravě spekter. V metodě jsou také obsaženy data vztahující se k vyhodnocení, jako jsou poloha maxima emisní čáry, body korekce pozadí a koncentraci analytů v použitých kalibračních roztocích.

ICP-OES neboli emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Obr.4.18) je stopová analytická metoda sloužící ke stanovení obsahu stopových i významných koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném vzorku. Tato technika umožňuje analyzovat téměř všechny prvky periodické tabulky, které je možno převést do roztoku citlivostí od jednotek ppm po stovky ppm. V posledních přibližně 30 letech se stala masově používanou analytickou technikou a ve světě pracují v současné době tisíce těchto spektrometrů.[64,65,66]



Obr. 4.18 - Spektrometr ICP-OES Perkin Elmer Optima 2100 DV. [67]

4.4.2.1 Princip metody

Roztok analytického vzorku je zmlžen a vzniklá mlha je proudem argonu vedena do hořáku, ve kterém je za pomoci střídavého vysokofrekvenčního magnetického pole udržováno argonovéplazma o teplotě 6 000 – 10 000 K.

Za takových podmínek se rozpouštědlo okamžitě odpaří a zanikají chemické vazby v molekulách přítomných sloučenin. Energie v plazmatu je dostatečná k tomu, aby došlo k excitaci elektronů přítomných atomů do vyšších energetických hladin.

Protože excitovaný stav atomu je nestabilní, vrací se vybuzené elektrony zpět na své původní energetické hladiny a přitom emitují světlo o přesně definované vlnové délce, určené energetickým rozdílem obou hladin.

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (7)$$

Kde: ΔE - energetický rozdíl hladin elektronu v atomu

h - Planckova konstanta (6.626×10^{-34} [J.s])

ν - frekvence světelného vlnění [s^{-1}]

c - rychlost světla ve vakuu [m/s]

λ - vlnová délka světla [m]

Emitované světlo je poté vedeno na velmi výkonný monochromátor, který rozdělí zachycené světelné záření podle jeho vlnových délek a fotony tohoto rozděleného světla dopadají na citlivý detektor, který převede intenzitu dopadajícího záření na elektrický signál. Intenzita signálu, pak odpovídá množství prvku, přítomného v analyzovaném roztoku. Prakticky všechny vzorky měřené technikou ICP-OES je třeba před analýzou převést do roztoku. Jeho transport do plazmatu probíhá obvykle pomocí peristaltické pumpy. Jeho pomocí se vzorek dostává do zmlžovače, který z původně kapalného vzorku vyrobí jemný aerosol a tato „mlha“ kapiček roztoku a je proudem argonu unášena do plazmového hořáku. Přitom se obvykle používá dvou - nebo i třicestné čerpadlo, které v prvním kanále transportuje roztok vzorku, v druhém kanále roztok interního standardu a třetí může být použit například pro in-line ředění příliš koncentrovaných vzorků. [64,65,66]

Nejčastěji jsou používány pneumatické kapilární zmlžovače, které jsou konstrukčně nejvíce propracovány. V těchto zmlžovačích se slabý proud roztoku vstříkují tenkou tryskou do proudu argonu a v systému několika koncentrických trubic vzniká poměrně velmi dobře definovaný a homogenní aerosol vzorku. Jeho hlavní nevýhodou je možnost zanesení trysky malými nerozpuštěnými částicemi ve vzorku nebo vykrystalovanými solemi při analýze příliš koncentrovaných roztoků.

Pro takové roztoky je proto lépe využít pneumatického Babbingtonova zmlžovače, který dovoluje pracovat i se silně zasolenými roztoky nebo suspenzemi pevných částic, nevytváří však tak jemný a dobře definovaný aerosol.

Speciálním případem je generování plynných hydridů a jejich dávkování do plazmatu. Tento postup vede k mimořádné citlivosti analýz, má však řadu omezení, je použitelný pouze v omezené skupině prvků jako arsen, selen, antimon, cín nebo bismut a současně nesmí analyzovaný roztok obsahovat významné koncentrace těžkých kovů. [64,65,66]

4.4.2.2 Odečtení emisních spekter

Při vstupu analyzovaných prvků do plazmatu dochází k vybuzení jejich emisních čar, jak bylo popsáno v úvodu článku. Aby bylo možné využít těchto emisních čar pro analytické účely, je třeba odvést vznikající záření do součásti, která je schopna jej rozdělit podle jeho vlnových délek – tzv. monochromátor a dále určit intenzitu vyzařování při určené vlnové délce, což zprostředkovává detektor. [64,65,66]

Protože energetické podmínky v používaném plazmatu se významně liší v různých prostorových částech výboje, je velmi důležité správné umístění pozorovacího místa, z něž se spektrum zaznamenává. V běžném plazmatickém hořáku se teploty generovaného plazmatu liší až o několik tisíc °C mezi prostorem těsně za hlavicí hořáku (kde plazma vzniká) a jeho ukončení, tedy na vzdálenost přibližně pouhých dvou centimetrů. Díky tomu je pochopitelně výrazně odlišná intenzita vybuzeného záření v různých místech plazmatického kužele, protože ta je dána především energií, předávanou atomům plazmatem, tedy vlastně teplotou plazmatu.

Současné přístroje se proto podle typu pozorování vzniklého typu v zásadě dělí na axiální a radiální:

- **Radiální spektrometry** odebírají měřené emisní záření z bodů kolmých k ose plazmatického hořáku. Jsou historicky starší a proto i více probádané. Všechny přístroje tohoto typu mají možnost automaticky měnit polohu plazmatického hořáku vzhledem k místu odebrání spektra a posunovat tak hořák nahoru a dolů ale doprava nebo doleva. V ovládacím softwaru obvykle existuje utilita, která umožňuje automatické hledání optimální polohy hořáku pro analýzu vybraného prvku – postupnými změnami polohy hořáku automaticky nabídne takovou polohu, kdy je odezva pro měřený prvek maximální a signál spektrálního pozadí nejmenší.
- **Axiální spektrometry** jsou konstrukčně složitější a komerčně jsou nabízeny teprve od 90. let minulého století. V těchto přístrojích je spektrum snímáno v ose hoření plazmatu a vstup do monochromátor je tak v ose s plazmatickým hořákem. Pro praktické použití je nutné nějakým způsobem odstranit „špičku“ plazmatického kužele (studený chvost plazmatu), která brání pohledu do nitra plazmatu. Obvykle se to děje „odříznutím“ špičky proudem inertního plynu (dusík, argon) proudícího kolmo k ose plazmatu což však způsobuje nežádoucí lokální ochlazování plazmatu a vyšší provozní náklady. Jinou velmi účinnou metodou je využití chlazeného vstupního kónusu optiky (stejně jako je tomu u techniky ICP-MS), kdy dochází přesné separaci studeného chvostu a to bez ovlivnění teploty v analytickém kanálu plazmatu. Výhodou axiálního plazmatu je zvýšení citlivosti analýz přibližně o jeden řád oproti radiálnímu pohledu. Naopak nevýhodou je zvýšená citlivost vůči všem interferenčním jevům. Z těchto důvodů je tento typ přístroje obvykle používán pro analýzy vzorků s nízkým obsahem solí (např. vody nebo rozklady biologických matric), naopak radiální pohled je doporučován pro vzorky geologických materiálů, metalurgické analýzy a další podobné typy. [64,65,66]
- **Duální spektrometry** jsou kombinací obou výše zmíněných typů a nabízejí kombinaci obou pohledů do plazmatu (pomocí optického vlákna nebo boční díry v hořáku). Jejich handicapem je nutnost jistého kompromisu mezi oběma

pohledy. Tyto instrumenty proto nedosahují citlivosti ryze axiálních instrumentů a současně jsou poněkud náchylnější k interferenčním jevům a zanášení systému (vyšší provozní náklady) než dedikované radiální přístroje. [64,65,66]

4.4.2.3 Spektrální rozklad emitovaného záření

Vzhledem k tomu, že existuje několik tisíc emisních spektrálních čar různých prvků nebo molekul, je základní podmínkou pro získání kvalitních analytických dat dokonalé odečtení intenzity právě hledané emisní čáry měřeného prvku tak, aby současně nebyla měřena emise i jiného prvku a nedocházelo tak ke vzniku falešných kladných signálů. Proto lze říci, že srdcem každého emisního spektrometru je **monochromátor**, tedy optický člen, který je schopen rozdělit dopadající záření podle jeho vlnových délek.

Na dokonalosti této separace jednotlivých spektrálních oblastí (čar) závisí schopnost přístroje měřit i velmi malá množství určeného prvku ve velkém nadbytku prvků jiných (selektivita měření). [64,65,66]

Nejstarším disperzním prvkem pro rozklad světla je disperzní hranol (Obr. 4.19), jehož účinnost je však požadavky metody ICP-OES příliš nízká.



Obr. 4.19 -Rozklad světla hranolem. [64]

Pro účely emisní spektrometrie poměrně dobře vyhovuje rozlišení optických mřížkových disperzních členů. Přitom se obvykle používá rozlišení až ve vyšším spektrálním řádu (20 – 50), kde lze dosáhnout odlišení jednotlivých spektrálních čar o 0,005 nm.

V současné době je pravděpodobně nejvíce používaným disperzním členem ICP spektrometrů tzv. Echelleho uspořádání, které kombinuje optický hranol jako vstupní člen a za něj se umísťuje optická mřížka, která primárně rozložené světlo ještě dále jemně disperguje.

4.4.2.4 Detektory

Konečnou fází celé spektrální analýzy je kvantitativní vyhodnocení naměřených údajů umožňující výpočet obsahu sledovaného prvku v měřeném vzorku. Základním členem pro toto vyhodnocení je detektor, jehož úkolem je změřit intenzitu dopadajícího záření o příslušné vlnové délce – toto záření na něj pošle výše zmíněný disperzní člen, obvykle mřížka typu Echelle. Detektor je proto na svém povrchu pokryt speciální polovodičovou fotocitlivou vrstvou, která je schopna převést intenzitu dopadajícího světla na velmi slabý elektrický proud. Po jeho zesílení se přesně určí intenzita vzniklého elektrického proudu a ta je pak výchozím údajem pro určení obsahu měřeného prvku v analyzovaném roztoku. [64,65,66]

V posledních přibližně 10 letech se objevily přístroje, které namísto jednotlivých nákladných detektorů mají instalováno tzv. diodové pole, tedy soustavu až několika milionů pixelů, z nichž každý je schopen měřit intenzitu emise světla v určitém vlnovém rozsahu. Dnešní přístroje disponují detektory, které jsou schopny pokrýt škálu vlnových délek od 160 až do 900 nm s digitálním rozlišením 0,002 – 0,005 nm. Měření pak probíhá opět současně na všech zvolených vlnových délkách a snímání signálu se omezuje na vybrané pixely spíše z důvodu rychlosti zpracování získaných dat. Detektory tohoto typu je třeba při měření chladit na poměrně nízké teploty, obvykle postačí teploty asi -35 °C, kde se používá Peltierova efektu. Některé citlivější přístroje vyžadují chlazení až pod -100 °C a tam je jako chladicí médium využíván kapalný dusík. Chlazení na teploty pod -35 °C však přináší úskalí v podobě rizika kondenzace v plynech přítomné vlhkosti. [64,65,66]

4.4.2.5 Využití ICP-OES

Technika ICP-OES patří v současnosti mezi velmi obvyklé techniky v prvkové analýze. Její výhodou je poměrně značná citlivost a rychlost analýzy, handicapem je poměrně značné ovlivnění signálu maticí vzorku (i když s její pomocí lze analyzovat i vzorky se značným obsahem rozpuštěných látek) i vyšší náklady na provoz díky značné spotřebě argonu. [64,65,66]

- **Biologické matrice** – vzorky různých živočišných a rostlinných tkání, tělní tekutiny jako krev, lymfa nebo moč se technikou ICP-OES zpravidla analyzují na obsahy biogenních prvků jako je sodík, draslík, hořčík, vápník, železo nebo zinek. Obsahy dalších kovových prvků v těchto materiálech jsou obvykle příliš nízké, aby je bylo možno snadno analyzovat z běžně používaných rozkladů vzorků (obvykle tlakový rozklad směsí kyseliny dusičné a peroxidu vodíku). Uvedené analýzy se pak řeší technikou ICP-MS (pokud je dispozici) nebo se kovy ze vzorku zkoncentrují např. odpařením nebo extrakcí do vhodné organické fáze.
- **Geologické matrice** jsou pro tuto techniku velmi vhodné. Vzhledem k značnému obsahu obvykle analyzovaných složek se technika ICP-OES úspěšně používá prakticky pro celou škálu analyzovatelných prvků. Výjimkou jsou případy, kdy je požadována velmi vysoká přesnost stanovení – například zjišťování obsahu železa v jeho rudě nebo zlato v zlatonosné hornině z důvodu určení co možná nejpresnější hodnoty ložiska nebo i dodávky velkého množství suroviny.

V těchto případech se dává přednost přesnějším „klasickým“ technikám jako je titrace nebo častěji gravimetrie. Opačným případem je analýzy skutečně stopových množství prvků jako např. lanthanoidů nebo uranu, kdy je často nasazována metoda ICP-MS. [64,65]

- **Kontrola životního prostředí** – zde nachází technika ICP-OES uplatnění především v monitorování velkých skládek odpadu nebo hodnocení odpadu jako takového. Může se přitom jednat o posouzení metody pro zpracování určitého typu odpadu (např. elektronického šrotu) nebo pouze pro posouzení stupně jeho toxicity před uložením na skládku. [64,65,66]

Průmyslové aplikace - techniky ICP-OES jsou velmi pestré a její nasazení v průmyslu je dnes v řadě oborů prakticky samozřejmostí.

- **Sklářský průmysl** – sklo a suroviny pro jeho výrobu jsou ideálním materiálem pro tuto metodu. Analyzuje se jak složení základních složek (sklářského kmene) jako je Na, K, Mg, Ca, Si, B nebo Al, tak prvky, přidávané do skloviny pro úpravu vlastností výrobku.

- Mezi ty je dnes možno zařadit téměř všechny zbývající prvky, protože sortiment druhů vyráběného skla je tak obrovský, že je nelze ve zkratce popsat. Stejně tak se metodou ICP-OES často setkáme v poměrně příbuzném oboru – průmyslu keramickém, kde platí prakticky totéž jako pro výrobu skla. [64]
- Metalurgický průmysl – při výrobě kovů a jejich slitin je technika ICP-OES široce využívána jak při kontrole vstupních surovin, tak při hodnocení složení finálních výrobků. Typickým příkladem je výroba takových slitin jako mosaz, různé bronzy, pájky, dural a mnoho dalších. Při výrobě surového železa a oceli jsou však využívány v daleko větší míře mnohem dražší, ale několikanásobně rychlejší i přesnější kvantometry. [64]

5 Metodika experimentů

5.1 Příprava vzorků

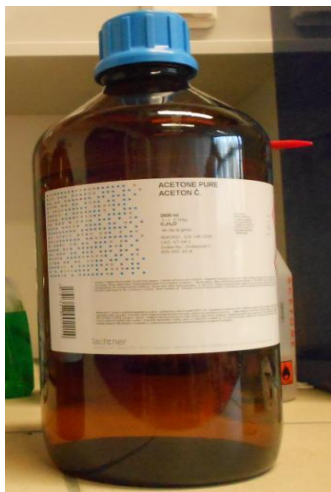
Samotné depozici předcházela úprava a příprava substrátového materiálu. Jak již bylo uvedeno v kapitole 4.1.1, byl materiál na vzorky dodán ve formě leštěné tabule plechu. Tato tabule plechu byla posléze rozstříhána v laboratořích katedry strojírenských technologií (KSP) na NC tabulových hydraulických nůžkách (Obr. 5.1).



Obr. 5.1 - NC elektromechanické nůžky. [68]

Plechová tabule byla rozstříhána na vzorky velikosti 3 cm x 5cm. Vzorky této velikosti byly po depozici uhlíkových vrstev použity pro testování vyluhovatelnosti. Dále byly nastříhány i vzorky na velikost 3 cm x 2,5 cm. Vzorky této velikosti byly po depozici uhlíkových vrstev, používány pro Scratch test a na měření pomocí AFM a SEM mikroskopie.

Všechny vzorky, které byly použity pro depozici uhlíkových vrstev, bylo nutné nejdříve pořádně očistit. Z toho důvodu byly vzorečky nejprve očištěny v roztoku Isopropylalkoholu (C_3H_8O), poté vloženy do kádinky s acetonem (C_3H_6O) (Obr. 5.2) a umístěny na dobu 10 minut v sonické čističce (Obr.5.3), poté byly vzorky osušeny v sušárně. (Obr. 5.4). S takto očištěným substrátem bylo poté manipulováno ve sterilních gumových rukavicích.



Obr. 5.2 - Láhev s acetonem.



Obr. 5.3 - Sonická čistička.

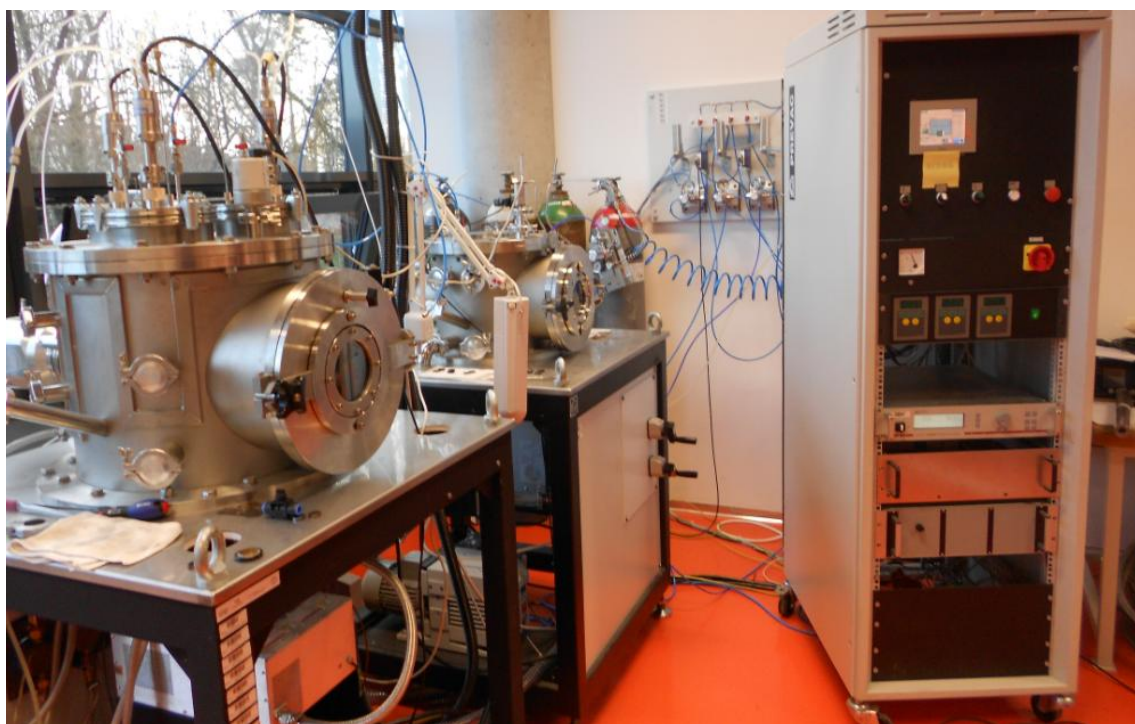


Obr. 5.4 Sušárna Venticell BMT MMM Group.

5.2 Depozice uhlíkových vrstev

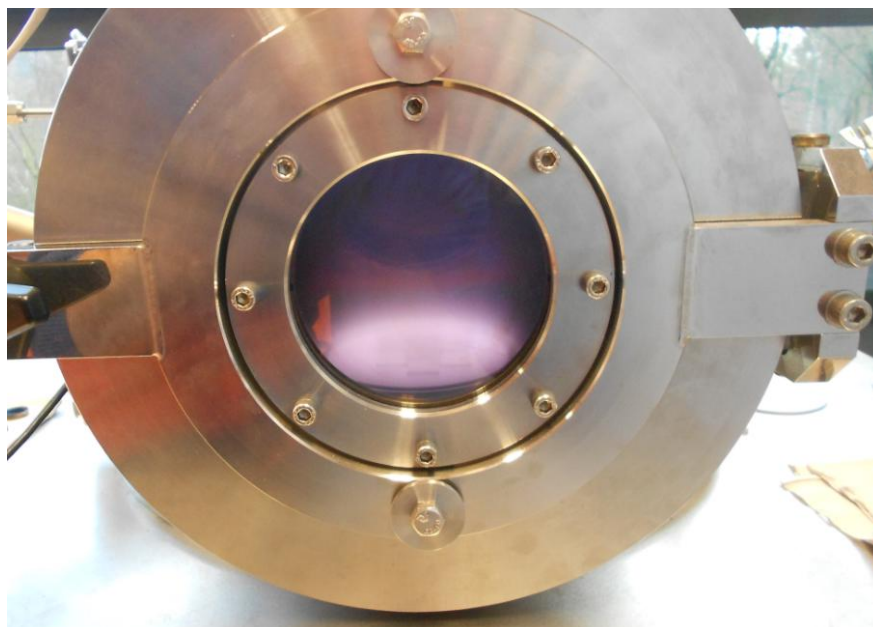
Jedním z cílů této práce bylo vytvoření uhlíkových vrstev metodou PECVD a to tak, aby se měla měnit tloušťka vrstev. Jelikož je samotný proces depozice náchylný na jakoukoliv nepatrnou změnu pracovních parametrů (pracovní tlak, průtoky plynů, pracovní výkon atd..) bylo nejdříve nutné se rozhodnout, který z pracovních parametrů bude proměnný, abychom získali vrstvy o proměnné tloušťce. Po prostudování mnoha prací, po konzultacích s vedoucí diplomové práce a s odborným konzultantem i po získání vlastních zkušeností ze studijní stáže na Technické univerzitě v Lodži, bylo rozhodnuto, že tímto parametrem bude doba depozice. Byla tedy vytvořena řada vrstev pro depoziční časy $t = 1$ min, $t = 2$ min, $t = 5$ minut, $t = 15$ min pro pracovní výkon $P = 160$ W (označení vzorů B). Pro lepší porovnání vlivu vstupních parametrů na výslednou uhlíkovou vrstvu byla stejná časová řada vytvořena i pro pracovní výkony $P = 180$ W (označení vzorků A) a $P = 200$ W (označení vzorků C).

Samotná depozice probíhala v depoziční aparatuře nacházející se v budově L na TUL v Liberci – Ústav pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace, v laboratořích oddělení přípravy a analýzy nanostruktur (Obr.5.5).



Obr. 5.5 - Depoziční aparatury – RF PECVD/MS a RF PECVD.

Po vložení dvou velkých vzorků a jednoho vzorku malého, napůl rozděleného, byla depoziční aparatura uzavřena. Pomocí ovládacího panelu bylo, prostřednictvím olejové vývěvy, zahájeno vakuování pracovního prostoru aparatury. Přesto, že byly již vzorky důkladně očištěny, předcházelo každé depozici nejdříve iontové čištění neboli iontový bombard (Obr. 5.6).



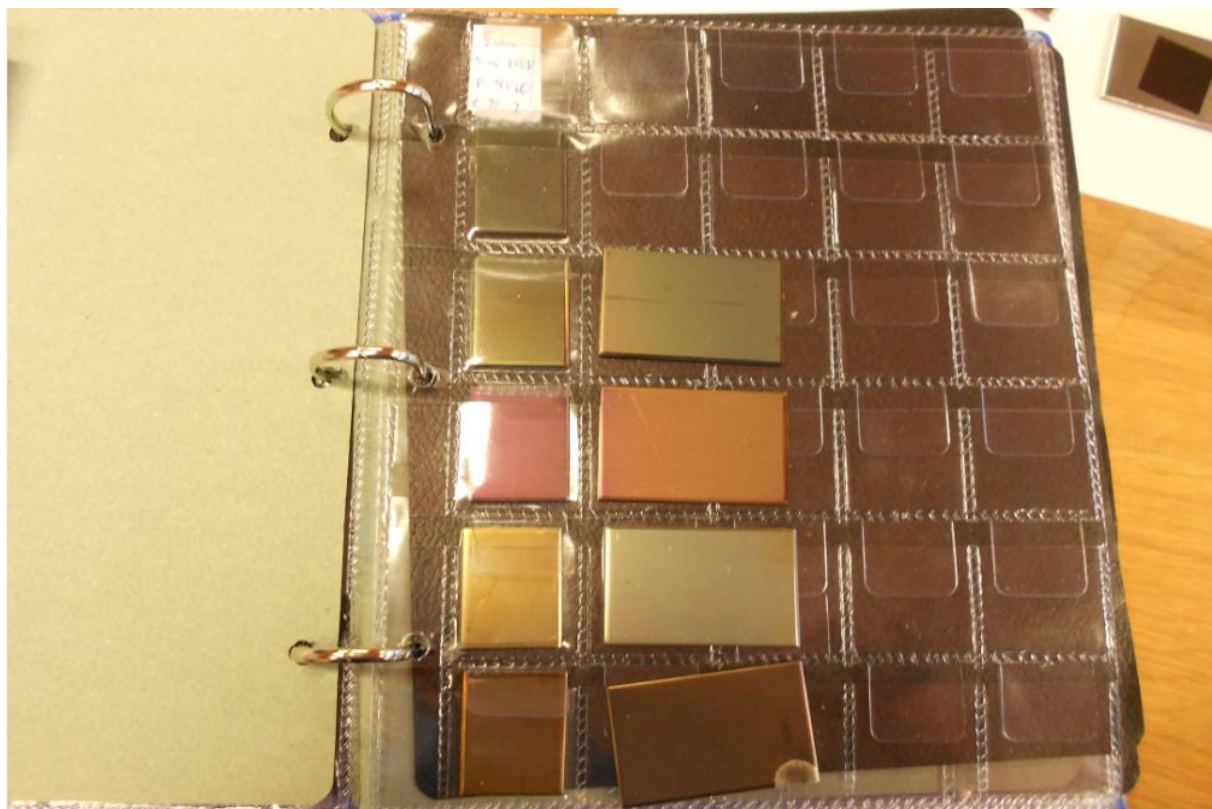
Obr. 5.6 - Pohled do depoziční aparatury – probíhá iontový bombard.

Kromě čistící funkce má bombard kladný vliv i pro samotnou depozici. Iontové čištění probíhalo vždy za stejných pracovních parametrů (Tab. 5.1). V momentu tlak v komoře dosáhl 7Pa, byl vpuštěn do pracovního prostoru depoziční komory Argon. Dále byl tlak v komoře upraven na 12 Pa, a pomocí RF zdroje bylo zapáleno plazma a zahájen iontový bombard.

Tab. 5.1 - Pracovní parametry iontového bombardu.

Iontový bombard	
Pracovní plyn	Ar - průtok 20 sccm
Čas	t = 5 min
tlak	p = 12 Pa
Výkon zdroje	P = 200 W
Bias	-750 V

Po pěti minutách iontového čištění byl RF zdroj vypnut, pomocí ovládání plynů byl zastaven přísun Ar do pracovní komory a naopak byl spuštěn přísun pracovního plynu CH₄ do depoziční komory. S přísunem CH₄ došlo k navýšení tlaku v komoře. Pomocí PC regulátoru vývěvy byl nastaven potřebný tlak na 20 Pa. Poté co se tlak ustálil, byl spuštěn RF zdroj s výkonem dle tabulky (Tab. 5.2) pro jednotlivé série vzorků A, B, C. Tím započala samotná depozice uhlíkové vrstvy. Ta probíhala po stanovený čas (1 až 15 minut) (Obr. 5.7) pro každý z výkonů A, B, C. Po skončení depozice byl vypnut RF zdroj, zavřen přítok pracovního plynu a vypnuta vývěva. Poté následovalo otevření vzduchového ventilu, čímž došlo k zavzdušnění komory a následně k jejímu otevření. Vzorky byly vyjmuty a označeny. Pracovní podmínky a značení vzorků je v tabulce 5.2-2.



Obr. 5.7 - Pořadač s vzorky substrátu AISI 316 L s deponovanými vrstvami různých tloušťek.

Tab. 5.2 - Pracovní podmínky a značení vzorků.

Depoziční parametry a značení vzorků			
Řada A		Řada B	
Pracovní plyn	CH ₄ - průtok 15 sccm	Pracovní plyn	CH ₄ - průtok 15 sccm
Tlak v komoře	20 Pa	Tlak v komoře	20 Pa
Výkon zdroje	180 W	Výkon zdroje	160 W
Bias	-750 V	Bias	-700 V
Čas depozice [min]	Označení vzorku	Čas depozice [min]	Označení vzorku
1	A0	1	B0
2	A1	2	B1
5	A2	5	B2
10	A3	10	B3
15	A4	15	B4
Řada C			
Pracovní plyn		CH ₄ - průtok 15 sccm	
Tlak v komoře		20 Pa	
Výkon zdroje		200 W	
Bias		-800 V	
Čas depozice [min]		Označení vzorku	
1		C0	
2		C1	
5		C2	
10		C3	
15		C4	

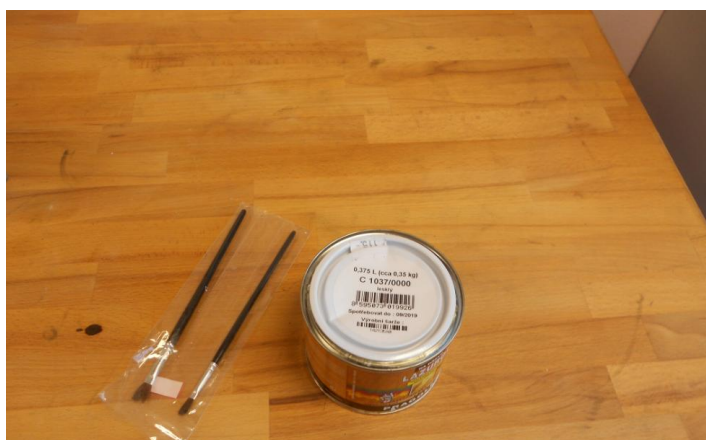
5.3 Testování vyluhovatelnosti

Testování vyluhovatelnosti niklu bylo prováděno podle normy pro uvolňování alergenních prvků ČSN EN 1811 uvedené v rešeršní části práce. V průběhu simulací a předběžných testů, bylo ovšem zjištěno, že v některých bodech se bude nutné od normy odklonit. Všechny odlišnosti od normy ČSN EN 1811 budou popsány v následujícím textu, který popíše průběh a přípravu výluhů pro naše testy.

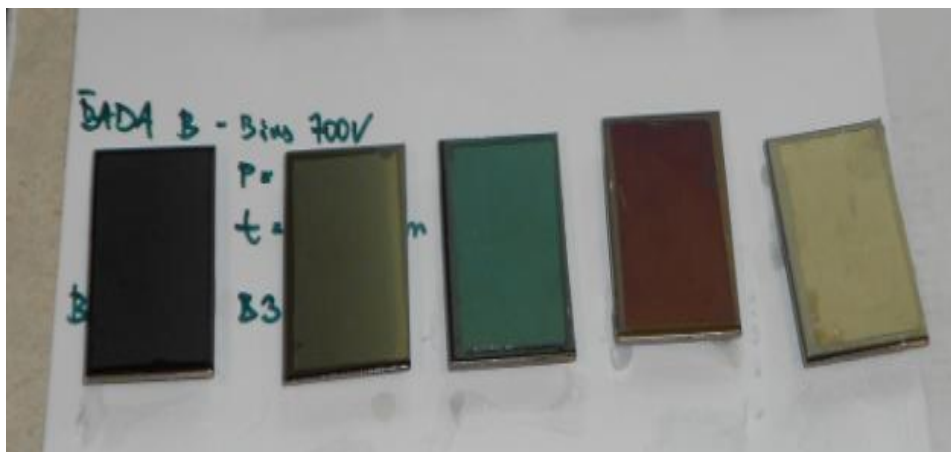
Těmito testy byla hodnocena bariérová schopnost uhlíkových vrstev. Jinak řečeno bylo zkoumáno, jestli budou uhlíkové vrstvy schopny zabránit vylučování alergenních prvků, především niklu, z podkladového materiálu do zkušební roztoku.

Proto bylo nutné zajistit, aby byla zkouška podrobena pouze nanesená uhlíková vrstva a nikoliv i materiál substrátu. Z toho důvodu byla nedeponovaná vrstva a boky zkušební vzorku zakryty pomocí bezbarvého laku (Obr. 5.8), který měl zabránit úniku nežádoucích prvků do zkušební roztoku. Toho bylo docíleno tak, že zadní strana vzorku byla celá pokryta lakem a boční hrany vzorku byly zakryty pomocí metody ohraňování. Poté co byly dokončeny všechny vzorky (Obr. 5.9), byly ještě připraveny dva referenční vzorky :

- 1) Slepý vzorek (L) – tedy vzorek, na kterém nebyla nanesena vrstva, ale byl celý zalakován, aby bylo prokázáno, že lak skutečně zabraňuje uvolňování prvků do roztoku.
- 2) Vzorek bez vrstvy (X) – zalakována pouze jedna strana a hrany metodou ohraňování.

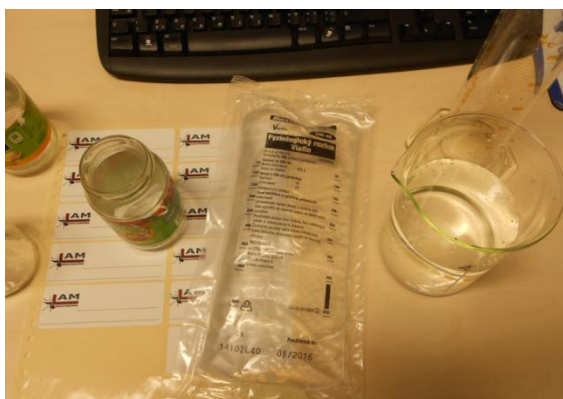


Obr. 5.8 - Lak pro zakrytí nezkoušených ploch.



Obr. 5.9 - Zalakované vzorky.

Po zakrytí všech ploch, které bylo nutné zakrýt, byly vzorky ponechány den v klidu, aby lak dostatečně zaschl. Poté byl připraven zkušební roztok, do kterého byly vzorky vloženy. Pro naše experimenty byl použit jako zkušební roztok fyziologický roztok (Obr.5.10), který bývá užíván v testech lékařských implantátů. Plocha ohraněných vzorků byla 15 cm^2 , což znamenalo, že vzorky musí být ponořeny minimálně v 15 ml zkušebního roztoku. Aby došlo k úplnému ponoření vzorku do roztoku ve zkušebních nádobách, bylo použito 45 ml fyziologického roztoku.



Obr. 5.10 - Použitý fyziologický roztok.

Poté co byly všechny vzorky umístěny do zkušebních nádob, byly uzavřeny víčky a vloženy do sušárny s termostatem, kde byly ponechány v klidu bez míchání při teplotě $30 \pm 2^\circ\text{C}$ po dobu jednoho měsíce (Obr. 5.4). Po uplynutí zkušební doby, byly vzorky vyjmuty z roztoků a výsledné výluhy byly předány ke stanovení obsahu niklu pomocí analytického spektrometru ICP-EOS. Toto měření bylo provedeno ve spolupráci Výzkumným ústavem anorganické chemie v Ústí nad Labem.

6 Výsledky experimentů

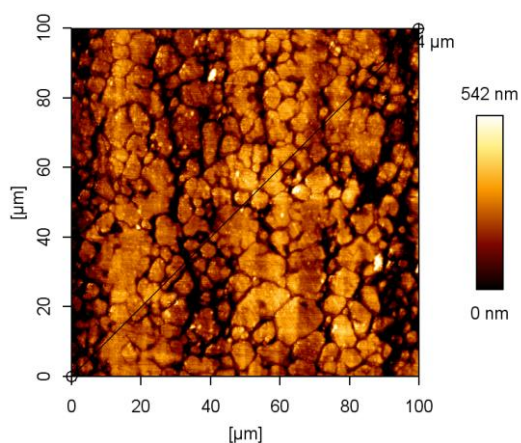
6.1 Morfologie a integrita povrchu uhlíkových vrstev

U uhlíkových vrstev, které byly vytvořeny v rámci této práce, byla hodnocena jejich morfologie pomocí AFM mikroskopie a SEM mikroskopie.

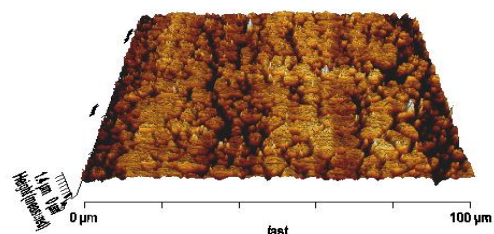
6.1.1 AFM – Atomic Force Microscopy

Měření na mikroskopu atomárních sil probíhalo na mikroskopu katedry materiálů TUL v Liberci pod vedením odborného konzultanta Ing. Lukáše Voleského. AMF snímky byly prováděny při zvětšení 10x10 μm a 100x100 μm . Snímky 10x10 μm nepřinesly nové informace, proto jsou zde uvedeny pouze scany 100x100 μm . Tyto snímky jsou přehlednější a je na nich možno lépe hodnotit vliv depozice na morfologii. Na každém snímku byla provedena liniová analýza, kdy byla v ovládacím softwaru proložena přímka z jednoho rohu snímku do druhého. Toto umožnilo získat přehled o změně profilu vzorku v oblasti přímky. Dále je přiložen ke každému vzorku 3D model skenovaného vzorku a tabulka, v níž jsou uvedeny hodnoty, které byly odečteny v uživatelském softwaru AFM mikroskopu.

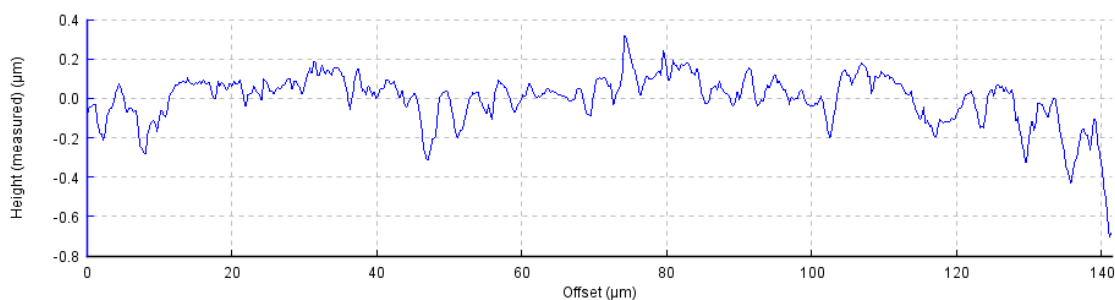
Jako první byl proveden AFM snímek substrátu - lékařské oceli AISI 316 L bez vrstvy.



Obr. 6.1 - AFM snímek čistého substrátu.



Obr. 6.2 - 3D snímek čistého vzorku.



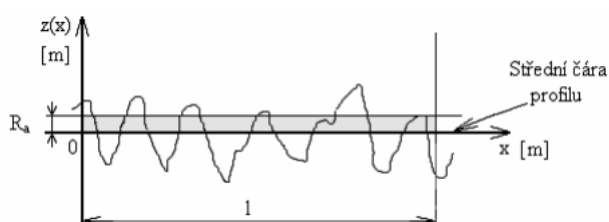
Obr. 6.3 - Profil čistého vzorku.

Physical Size	100.00 x 100.00 µm
Average Roughness Ra	95.32 nm
RMS Roughness Rq	123.2 nm

Tab. 6.1 - Výpis hodnot drsností z měřicího softwaru.

Z výsledků čistého vzorku, na obrázku 6.1 je patrné, že povrch vzorku je velmi členitý. Vykazuje charakteristický průběh profilu pro leštěný ocelový materiál. Jsou vidět výrazná zrna charakteristicky do 10 µm velmi podobná, s určitou orientací - texturou, což je pravděpodobně dáno předešlým technologickým zpracováním, válcováním. Z tabulky hodnot drsností 6.1, získané z měřicího softwaru je možno vidět, že průměrná drsnost Ra se pohybuje kolem hodnoty 95,35 nm. Dále je v této tabulce možno zjistit hodnotu drsnosti RMS (Rq), což je průměrná kvadratická úchylka posuzovaného profilu

Kde :



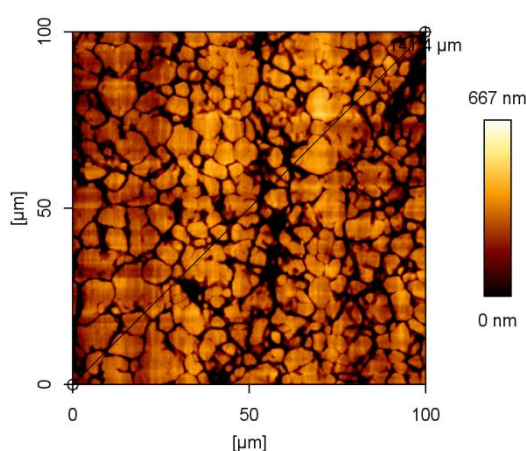
$$(8) \quad R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad (9) \quad R_q = \frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx$$

Obecně však toto hodnocení může být zavádějící, protože stejné hodnoty Ra a RMS (Rq) mohou mít povrchy s rozdílnou topografií.

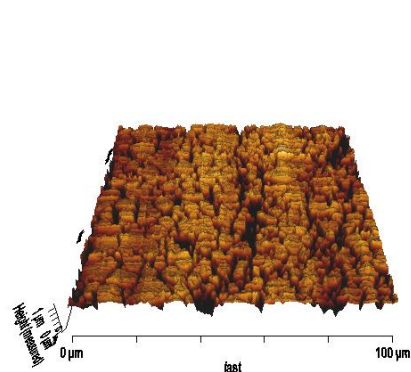
Hlavním cílem této práce bylo však zjistit, jestli vytvořené vrstvy budou mít bariérový účinek, tudíž hodnoty drsností jsou zde uvedeny pouze jako doplňující parametr.

Na následujících obrázcích 6.4 až 6.15 jsou AFM snímky vzorků s deponovanou uhlíkovou vrstvou. Pro všechny zvolené podmínky byly snímky velmi podobné, proto zde uvádím pro každou depoziční řadu dva vzorky, pro kratší čas depozice a pro nejdelší čas depozice (tj. 15 minut).

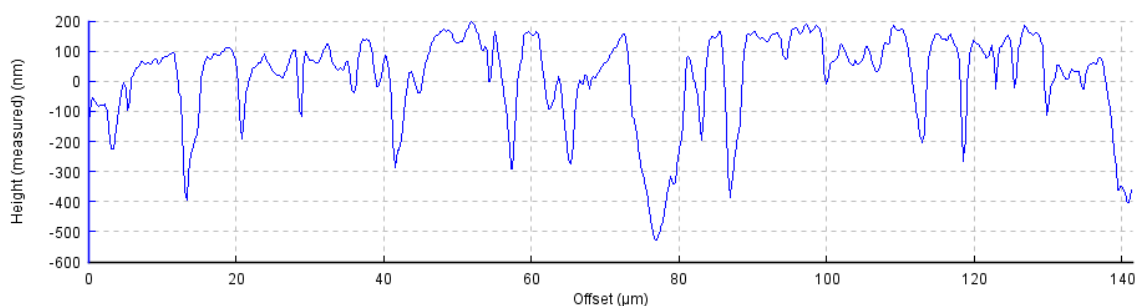
AFM hodnocení vrstvy A0 – čas depozice $t=1$ minuta, výkon 180 W.



Obr. 6.4 - AFM snímek vrstvy A0.



Obr. 6.5 -3D snímek vrstvy A0.



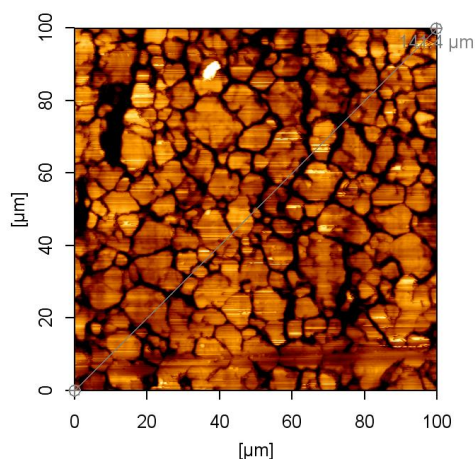
Graf 6.1 -Profil povrchu s deponovanou vrstvou A0.

Physical Size	100.0 x 100.0 μm
Average Roughness Ra	118.7 nm
RMS Roughness Rq	151.6 nm

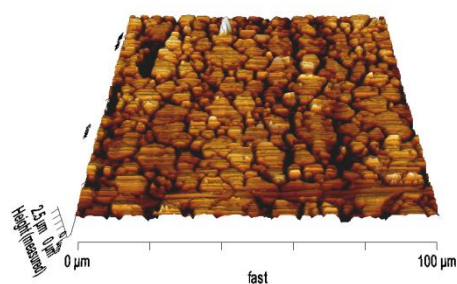
Tab. 6.2 - Výpis hodnot drsností z měřicího softwaru pro vzorek A0.

Z výsledků, které jsme získali pro tento vzorek (Obr. 6.4, Tab. 6.2) je zřejmé, že vrstva, vzniklá za dobu depozice jedna minuta, nemá žádný významný vliv na změnu drsnosti ani na změnu tvaru či velikosti zrn podkladového materiálu.

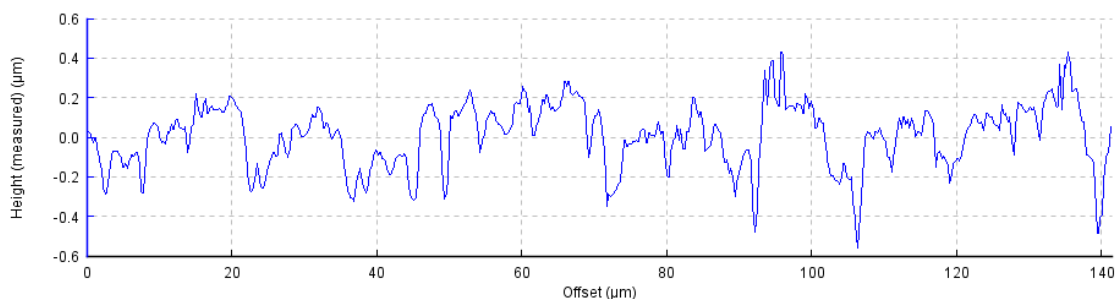
AFM hodnocení vrstvy A4 – čas depozice $t = 15$ minut, výkon 180W.



Obr. 6.6 - AFM snímek vrstvy A4.



Obr. 6.7 - 3D snímek vrstvy A4.



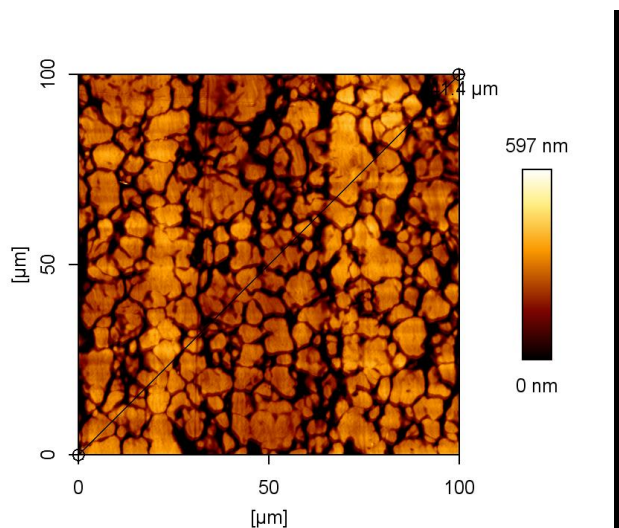
Graf 6.2 -Průběh profilu pro vzorek vrstvy A4.

Physical Size	100.00 x 100.00 μm
Average Roughness Ra	141.8 nm
RMS Roughness Rq	185.6 nm

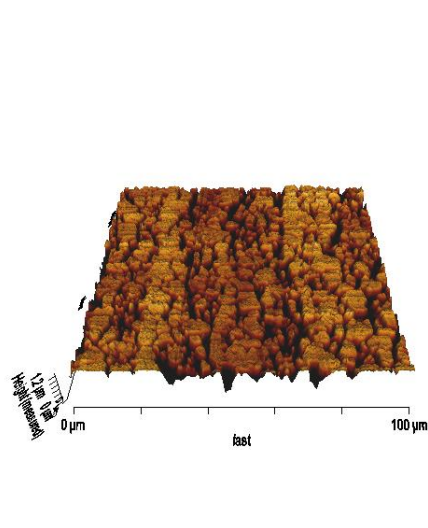
Tab. 6.3 -Výpis hodnot drsností z měřicího softwaru pro vzorek A4.

Výsledky AFM scanu této uhlíkové vrstvy ukazují, že depozice trvajících 15 minut, vytváří na substrátu vrstvu, která kopíruje profil původního vzorku. Výsledky také naznačují, že uhlíková vrstva se přednostně deponuje na plochu vyčnívajících zrn. To vede ke zvýšení drsnosti Ra.

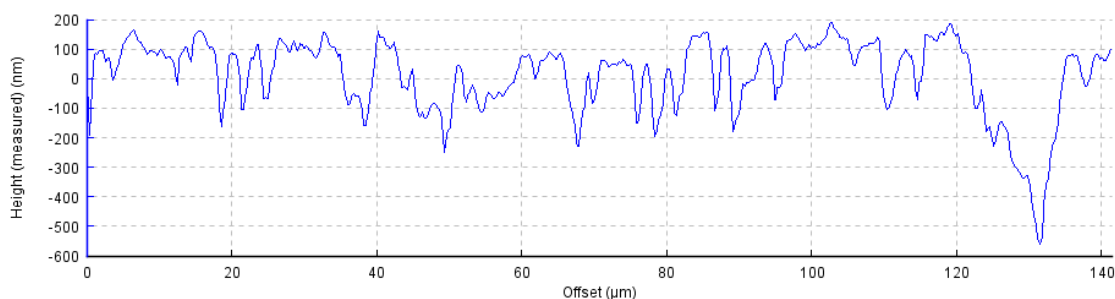
AFM hodnocení vrstvy B1 – t =2 minuty, výkon 160 W.



Obr. 6.8 - AFM snímek vrstvy B1.



Obr. 6.9 -3D snímek vrstvy B1.



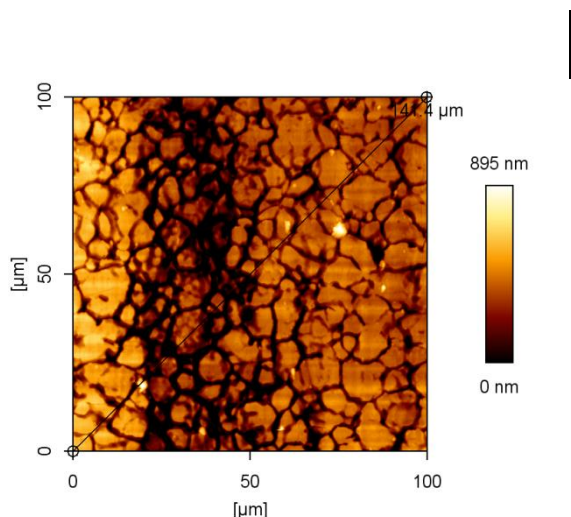
Graf 6.3 - Průběh profilu pro vzorek vrstvy B1.

Physical Size	100.0 x 100.0 μm
Average Roughness Ra	106.9 nm
RMS Roughness Rq	135.8 nm

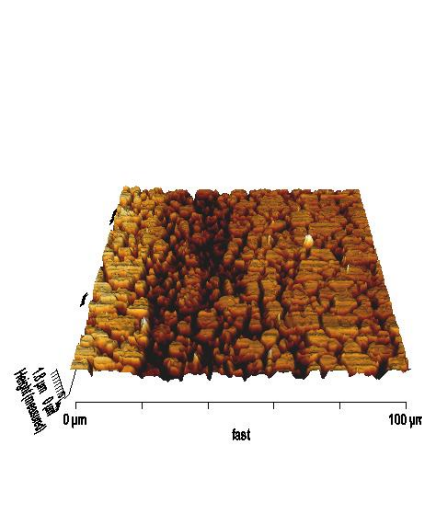
Tab. 6.4 - Výpis hodnot drsností z měřicího softwaru pro vzorek B1.

Deponovaná vrstva při výkonu 160 W a nejnižším zvoleném předpětí -700V za čas dvě minuty, nemá prakticky žádný vliv na změnu zrna ani, profilu (Obr. 6.9). Hodnoty drsností se oproti čistému substrátu nepatrně zvýšily (Tab. 6.4).

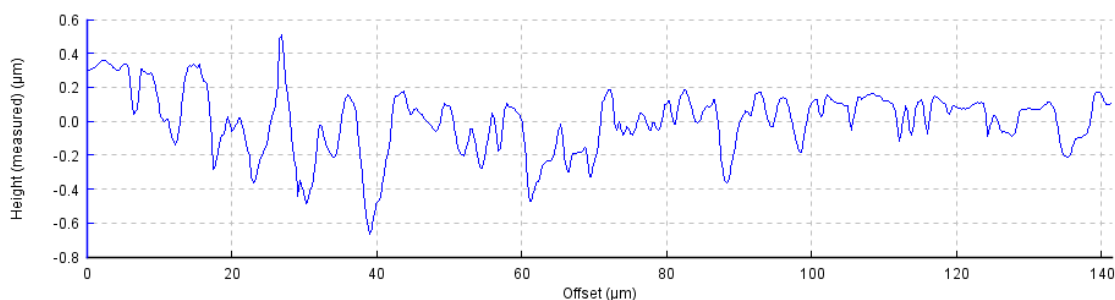
AFM hodnocení vrstvy B4 –t =15 minut, výkon 160 W.



Obr. 6.10 - AFM snímek vrstvy B4.



Obr. 6.11- 3D snímek vrstvy B4.



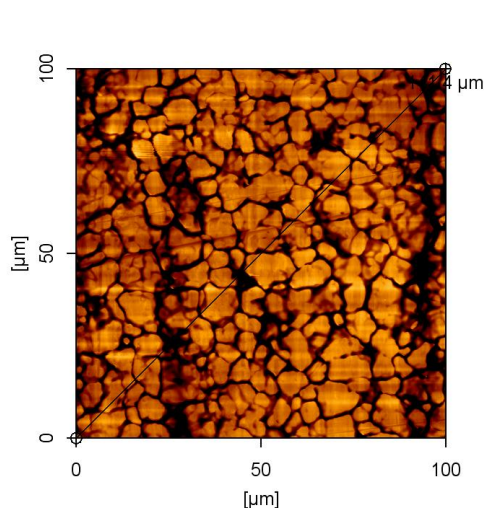
Graf 6.4 -Průběh profilu pro vzorek vrstvy B4.

Physical Size	100.0 x 100.0 μm
Average Roughness Ra	162.7 nm
RMS Roughness Rq	203.5 nm

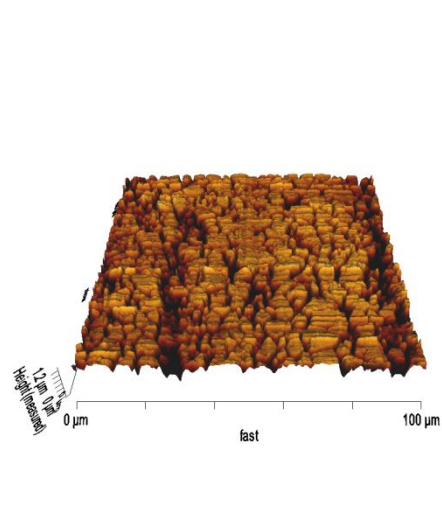
Tab. 6.5 - Výpis hodnot drsností z měřicího softwaru pro vzorek B4.

Vrstva B4 nevykazuje vliv na změnu zrna ani profilu. Velikost drsnosti Ra se oproti čistému substrátu zvýšila, to může být způsobeno přednostním usazováním vrstvy na výstupcích - zrnech. Vlivem sníženého tlaku může růst vrstvy vykazovat určitou směrovost růstu a také je díky nižšímu tlaku horší schopnost depozice vrstvy v hlubokých úzkých prohlubních.

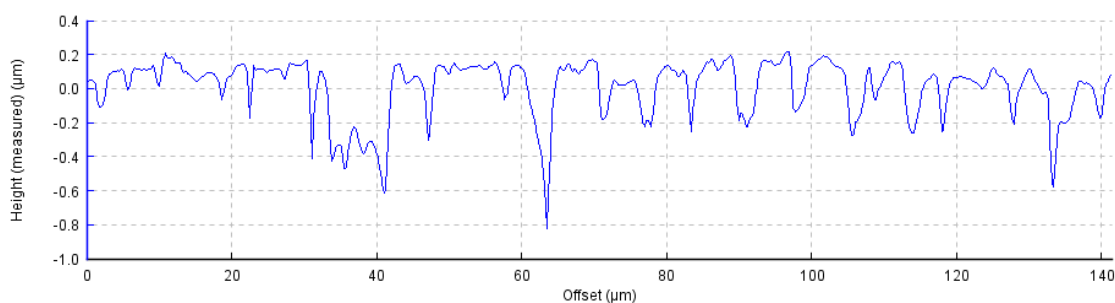
AFM hodnocení vrstvy C0 – t =1 minut, výkon 200 W.



Obr. 6.12 - AFM snímek vrstvy C0.



Obr. 6.13 - 3D snímek vrstvy C0.



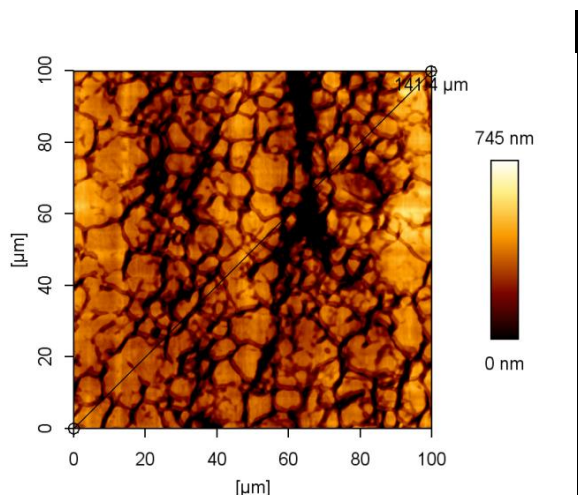
Graf 6.5- Průběh profilu pro vzorek vrstvy C0.

Physical Size	100.0 x 100.0 μm
Average Roughness Ra	135.0 nm
RMS Roughness Rq	170.4 nm

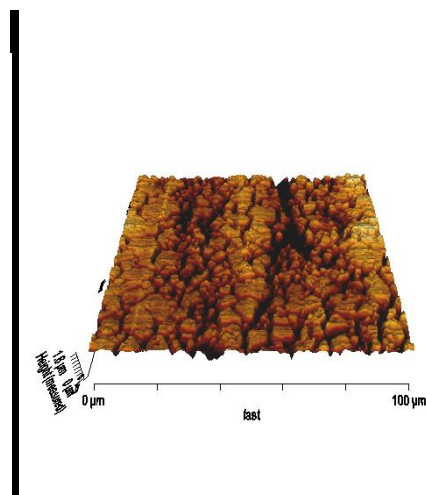
Tab. 6.6 - Výpis hodnot drsností z měřicího softwaru pro vzorek C0.

Deponovaná vrstva při nejvyšším výkonu 200 W i nejvyšším zvoleném předpětí -800V po dobu jedné minuty, nemá prakticky žádný vliv na změnu zrna ani, profilu. Hodnoty drsností se oproti čistému substrátu nepatrně zvýšily.

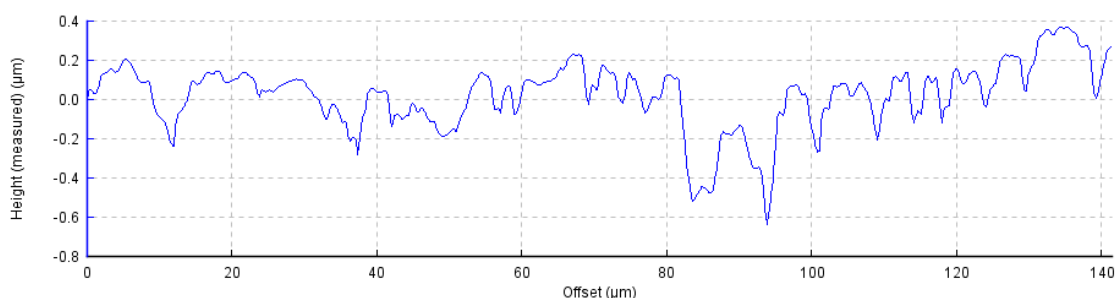
AFM hodnocení vrstvy C4 – t =15 minut, výkon 200 W.



Obr. 6.14 - AFM snímek vrstvy C4.



Obr. 6.15 - 3D snímek vrstvy C4



Graf 6.6 - Průběh profilu pro vzorek vrstvy C4.

Physical Size	100.00 x 100.00 μm
Average Roughness Ra	128.2 nm
RMS Roughness Rq	169.3 nm

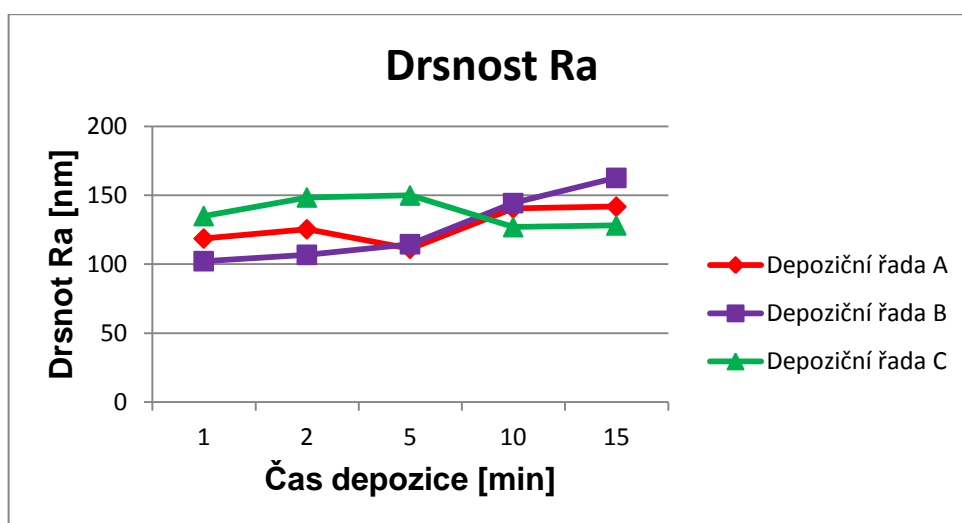
Tab. 6.7 - Výpis hodnot drsností z měřicího softwaru pro vzorek C4.

Ani při nejdelší době depozice, nejvyšším výkonu a nejvyšším zvoleném předpětí, nebyl sledován významný vliv depozice na změnu zrna ani profilu. Hodnoty drsností se však oproti kratším dobám depozice za stejného výkonu snížily (viz. Graf 6.7).

Pro přehlednost výsledků dosažených metodou AFM je přiložena tabulka 6.8 a graf 6.7. s naměřenými hodnotami drsnosti Ra.

Tab. 6.8 - Přehled naměřených hodnot drsností metodou AFM

Čas [min]	Vzorek	Ra [nm]	RMS [nm]
1	A0	118,7	151,6
2	A1	125,4	179,1
5	A2	111,3	141,3
10	A3	140,6	175,1
15	A4	141,8	185,6
1	B0	102,3	117,6
2	B1	106,9	135,8
5	B2	114,6	147,8
10	B3	144,4	177,5
15	B4	162,7	203,5
1	C0	135	170,4
2	C1	148,5	185,3
5	C2	149,9	191,8
10	C3	127	166,7
15	C4	128,2	169,3



Graf 6.7- Změna drsnosti Ra v závislosti na čase depozice.

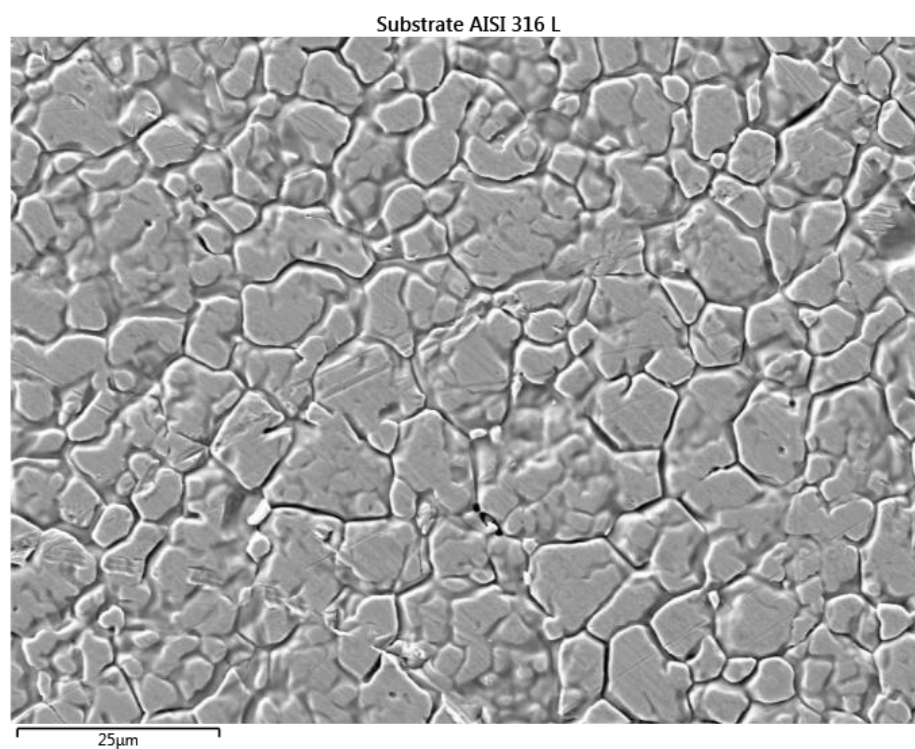
Z naměřených hodnot (Tab. 6.8) je patrné, že drsnost deponovaných vrstev je ovlivněna velikostí výkonu, při kterém byly vrstvy deponovány.

Řada B, jakožto řada s nejnižším depozičním výkonem (160W) a předpětím na vzorku - 700V vykazuje vzrůstající charakter. Naproti tomu řada C, která byla deponována při výkonu 200W má charakter pro nejdelší časy klesající. To může být způsobeno iontovým bombardem, který je při depozici této řady nejvyšší. Iontový bombard má u této řady pravděpodobně kromě depozičního vlivu i vliv na snížení drsnosti povrchu vrstvy (Graf 6.7).

6.1.2 SEM – Rastrovací elektronová mikroskopie a EDS analýza.

Pomocí SEM mikroskopie a následně EDS analýzy byly zkoumány povrchy vždy dvou vzorků z každé depoziční řady (A, B, C). Vždy se jednalo o vzorek s nejkratším a nejdelším depozičním časem. Pro každý takto zkoumaný vzorek byl proveden nejdříve snímek vzorku při tisícinásobném zvětšení. Poté byla provedena analýza chemického složení povrchu vzorku, jejíž výsledek byl zpracován ve formě grafu. Množství a rozložení jednotlivých prvků, tvořících zkoumaný vzorek, bylo poté převedeno do vizuálního přehledu ve formě snímků. Toto vizuální zpracování bude představeno pouze pro vzorek čistého substrátu AISI 316 L. Jeho další uvádění je zbytečné, jelikož má prakticky nulovou vypovídací hodnotu. Jelikož jsou si snímky velice podobné, budou uvedeny pro představu pouze snímky čistého vzorku a snímky vzorku C4 (depoziční čas 15 minut, výkon 200 W). EDS analýzy hodnotí chemické složení povrchu do hloubky cca 2 μ m. Tloušťky vrstev jsou však vždy nižší než tato hodnota, proto se ve všech případech projevuje i chemické složení substrátu. Údaje chemického složení povrchu z EDS proto nejsou relevantní k hodnocení bariérových schopností vrstev.

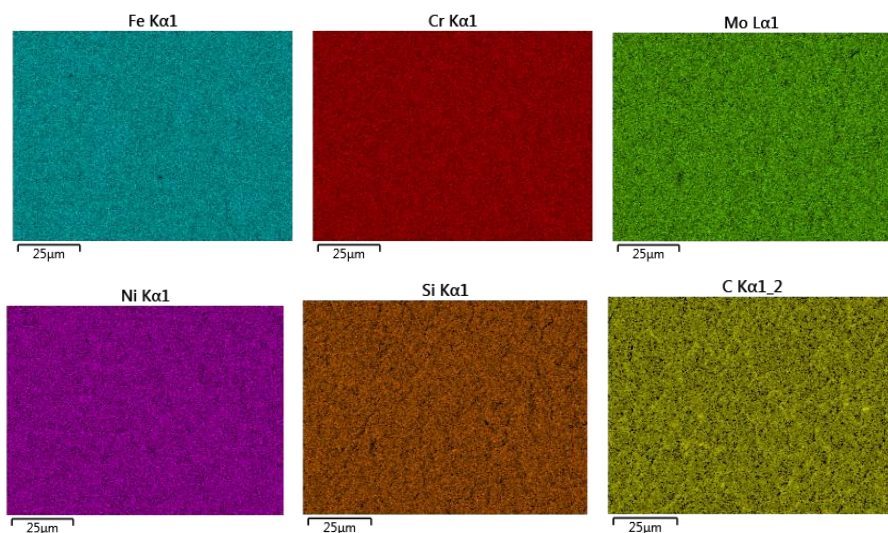
SEM + EDS hodnocení substrátu AISI 316 L



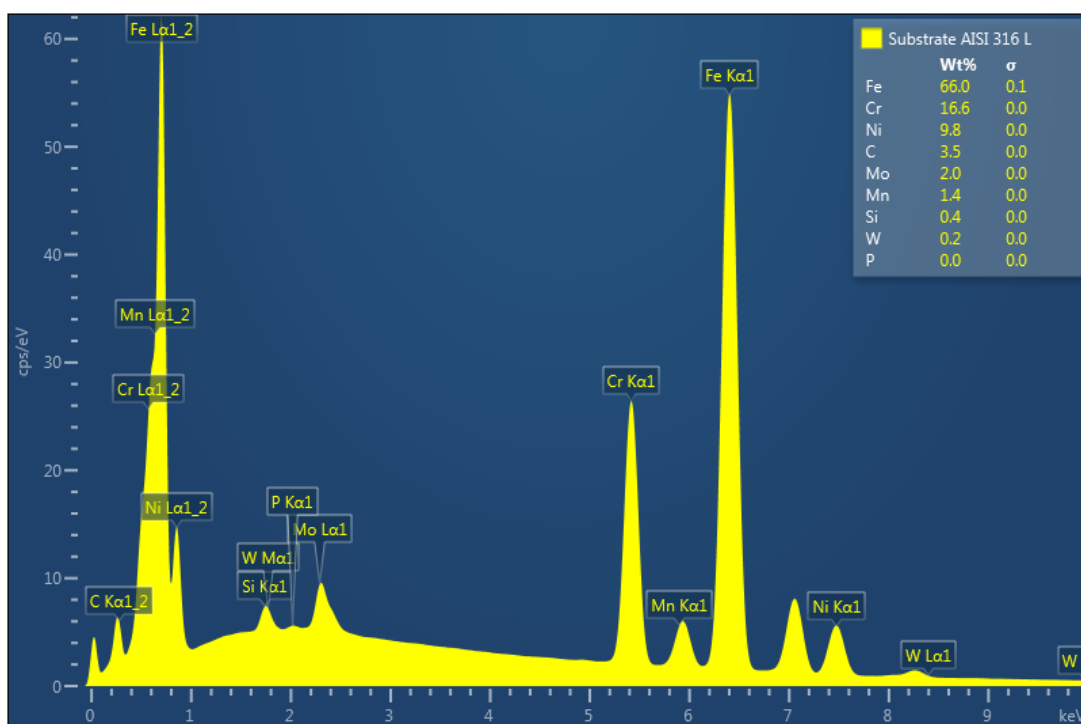
Obr. 6.16 - SEM snímek čistého substrátu AISI 316 L.



Obr.6.17 - EDS vizuální přehled chemického složení a rozložení prvků u čistého substrátu AISI 316 L.



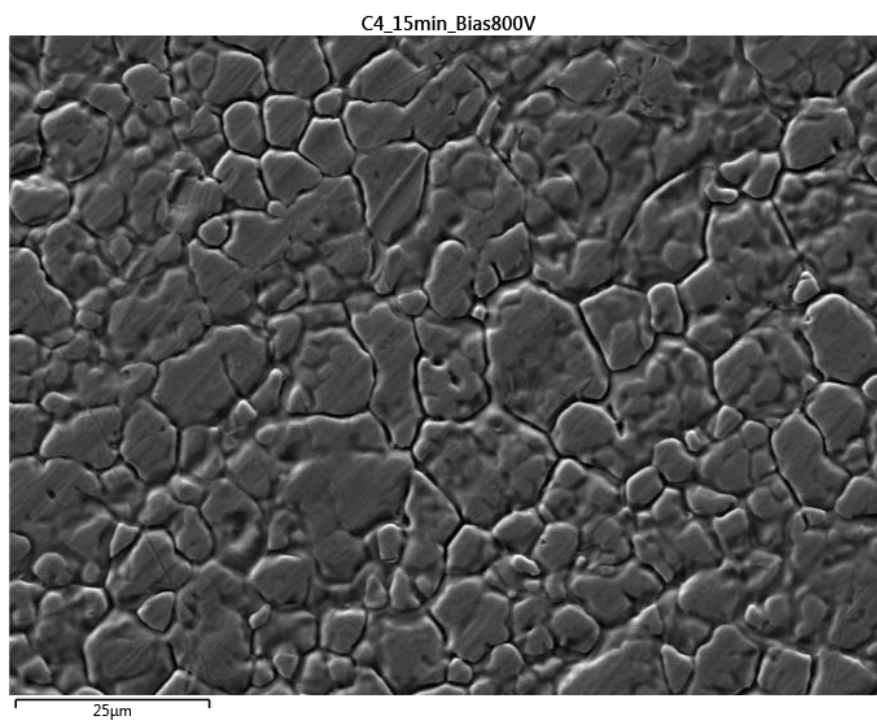
Obr.6.18 - Prvkové složení a rozložení ve snímku čistého substrátu AISI 316 L.



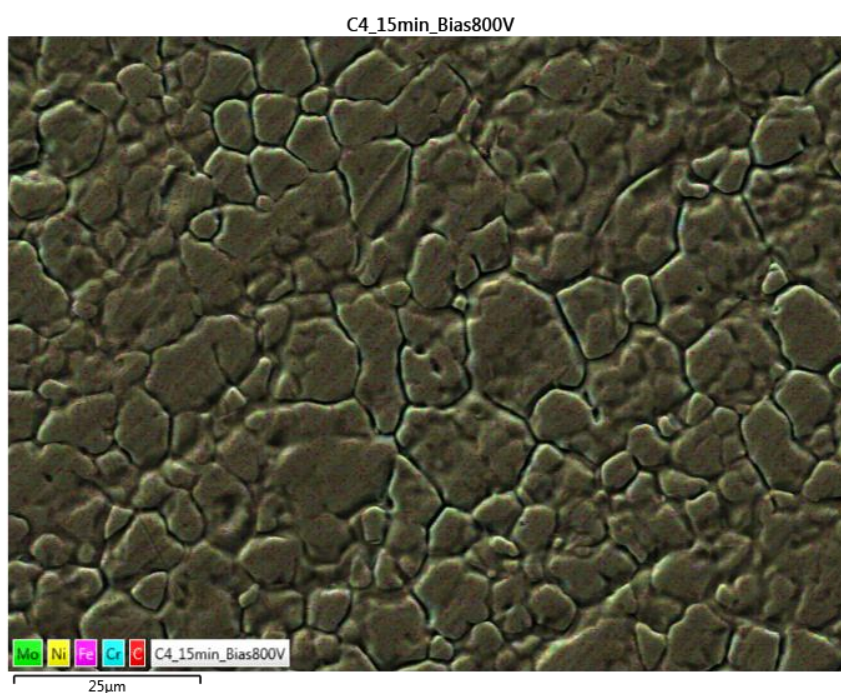
Graf 6.8 - Chemické složení povrchu čistého substrátu AISI 316 L.

Ze snímků je možno hodnotit množství, velikost a rozložení zrn, která tvoří strukturu substrátu. Naproti snímkům z AFM je zde ovšem lépe patrné rozložení zrn, jejich hranice a tvar. Důležité je prokázání především alergenního prvku - niklu. Chemické složení odpovídá typickému složení povrchu lékařské oceli AISI 316 L.

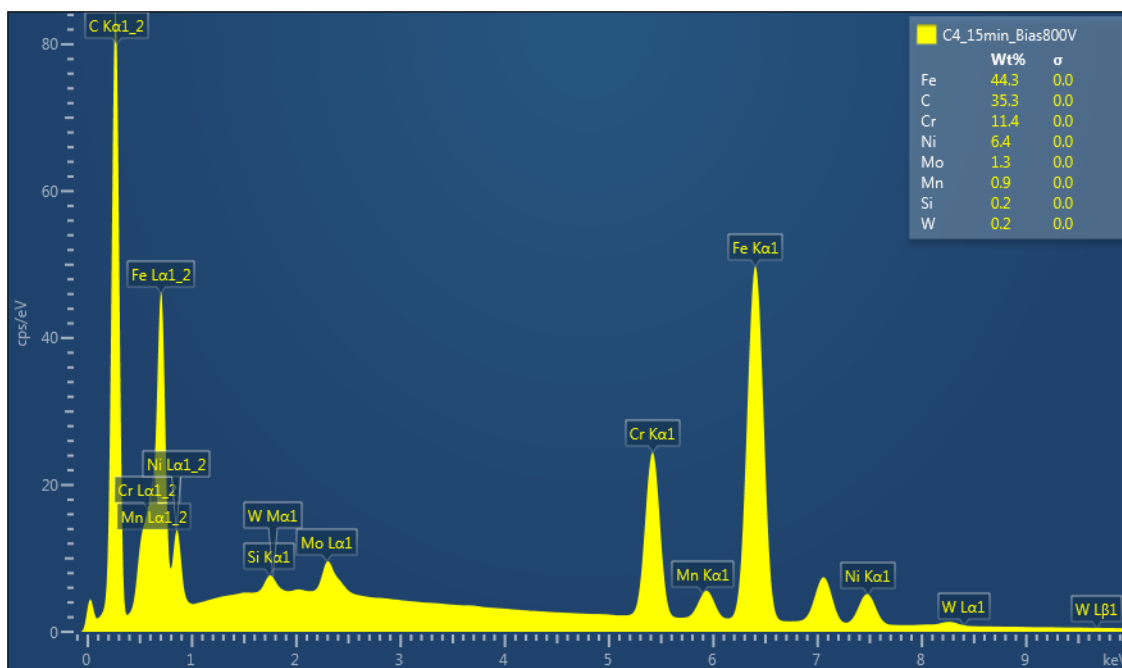
SEM + EDS hodnocení vrstvy C4



Obr. 6.19 - SEM snímek vzorku C4.

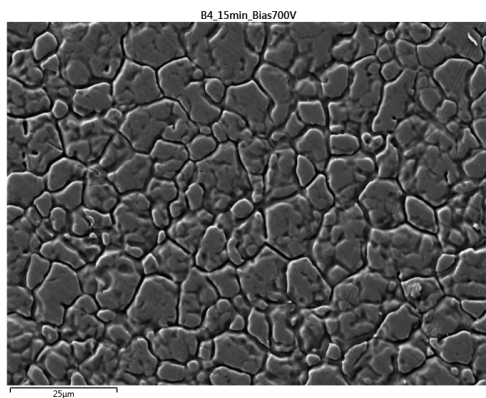


Obr. 6.20 - Vizuální přehled chemického složení a rozložení čistého prvků ve vzorku C4.

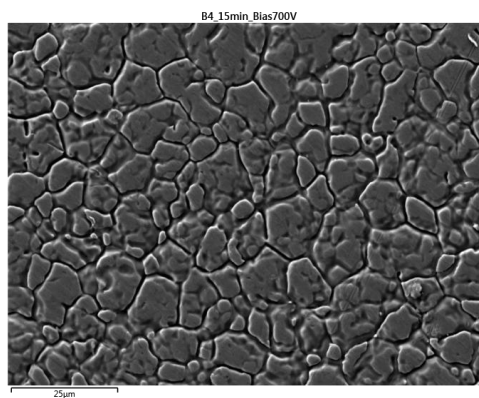


Graf 6.9 - Chemické složení vzorku C4.

Na struktuře povrchu na snímku ze SEM mikroskopu (Obr. 6.19) je zřejmé zaoblení hran zrn a změna povrchu díky deponované vrstvě oproti čistému substrátu. Snímek chemického (Obr. 6.20) složení vypovídá o tom, že došlo ke změně chemického složení povrchu. Jak jsme očekávali, oproti čistému substrátu přibývá uhlíku a ostatních prvků ubývá. To je zřejmé z grafu (Graf. 6.9.) Pro téměř identický vzhled všech snímků uhlíkových vrstev ze SEM nejsou zde dále uváděny výsledky ze všech EDS analýz, jsou zpracovány do tabulky (Tab. 6.9), kde je patrné, jaký vliv měly depozice na změnu chemického složení povrchu (sumárně cca do 2 μ m hloubky). Z hlediska integrity povrchu uhlíková vrstva kopírovala strukturu zrn materiálu substrátu ve všech případech depozic. (příklad na Obr. 6.21; Obr. 6.22)



Obr. 6.21 – SEM snímek vzorku B4.



Obr. 6.22 – SEM snímek vzorku A4.

Tab. 6.9 - Porovnání chemického složení vzorku z EDS analýzy.

Vzorek	C [Wt%]	Si [Wt%]	Cr [Wt%]	Mn [Wt%]	Fe [Wt%]	Ni [Wt%]	Mo [Wt%]	W [Wt%]
Substrát	3.52	0.37	16.60	1.37	66.05	9.81	2.3	0.21
C0	7.66	0.35	15.93	1.32	63.33	9.35	1.87	0.18
C4	35.32	0.22	11.37	0.88	44.27	6.45	1.35	0.15
B0	7.77	0.34	15.92	1.28	63.16	9.41	1.92	0.21
B4	38.20	0.22	10.92	0.87	42.32	6.9	1.28	0.11
A0	7.86	0.34	15.93	1.29	63.08	9.38	1.94	0.18
A4	33.93	0.27	11.58	0.92	45.26	6.54	1.36	0.14

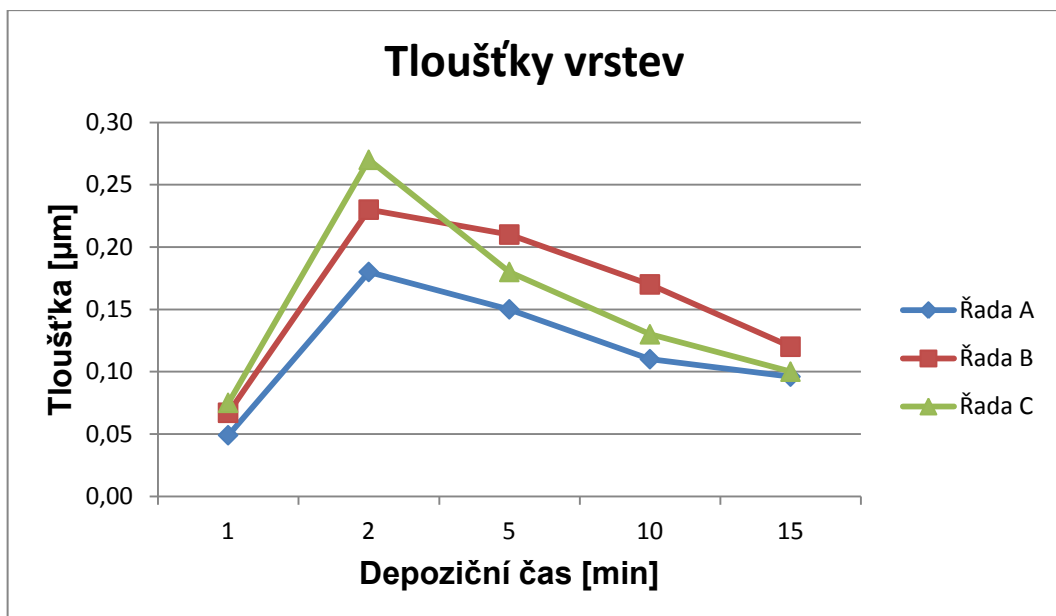
Jak je z tabulky (Tab. 6.9) patrné, všechny deponované vrstvy vykazovaly dle předpokladu nárůst množství uhlíku. V souladu s tím se snížilo množství ostatních prvků a především alergenního niklu. K úplnému snížení niklu či jiných prvků nedošlo u žádné deponované uhlíkové vrstvy, protože vrstvy jsou natolik tenké, že při EDS analýze proniká primární svazek elektronů až do substrátového materiálu. Největšího snížení množství niklu dosáhla vrstva C4, naopak nejmenšího snížení dosáhla vrstva B0, což lze připisovat malé tloušťce vrstvy díky krátkému depozičnímu času, který byl v případě této vrstvy pouze jedna minuta.

6.2 Hodnocení tloušťky vrstev – Kalotest

Hodnocení tloušťky vrstev probíhal pomocí kalotestu. Průměry odečtené ze všech výbrusů byly použity k výpočtu tloušťek vrstev, tyto tloušťky jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 6.10) a grafu (Graf 6.10).

Tab. 6.10 - Tloušťky deponovaných vrstev

Vzorek	Tloušťka vrstvy [μm]
A0	0,05
A1	0,18
A2	0,15
A3	0,11
A4	0,10
B0	0,07
B1	0,23
B2	0,21
B3	0,17
B4	0,12
C0	0,08
C1	0,27
C2	0,18
C3	0,13
C4	0,10

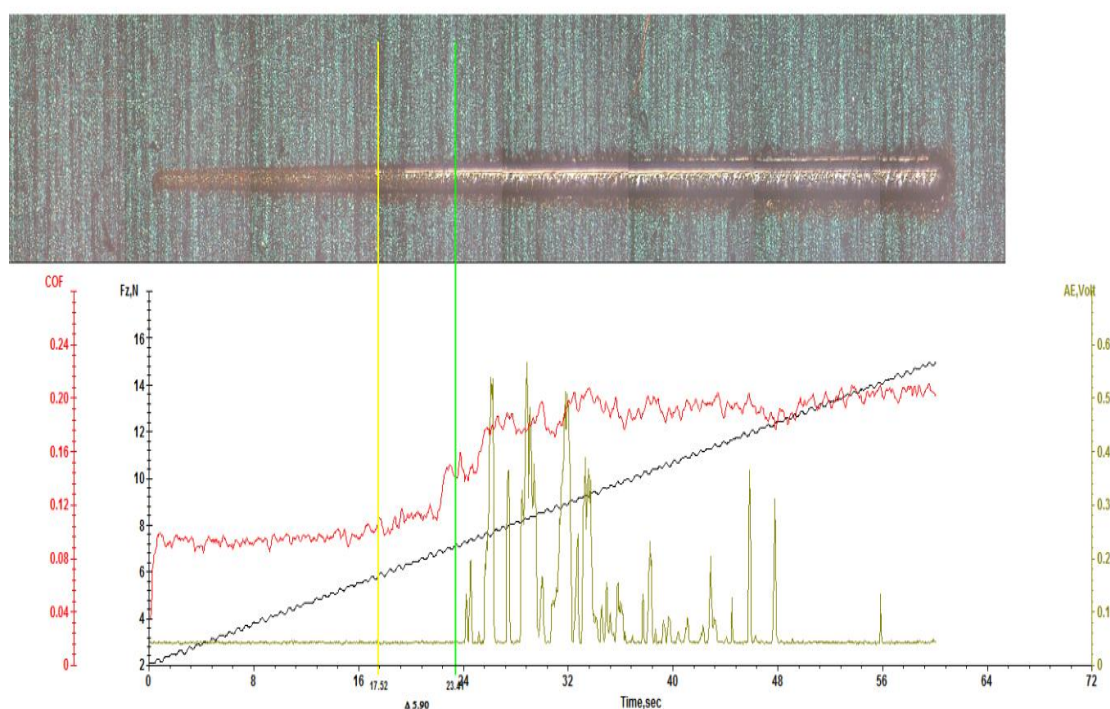


Graf 6.10 - Tloušťky deponovaných uhlíkových vrstev.

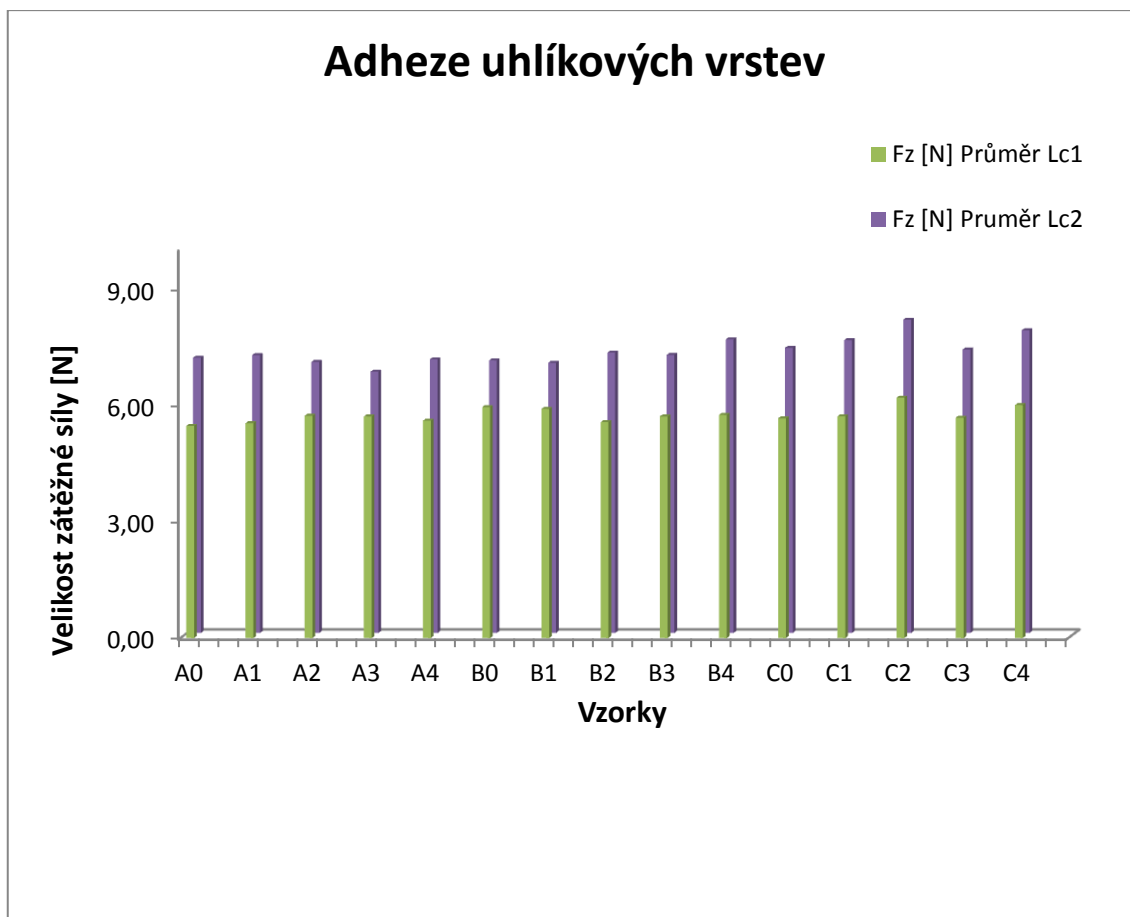
Jak je z tabulky i grafu patrné, změna tloušťky nevykazuje lineární závislost na čase dle původního předpokladu. Ten byl takový, že s narůstajícím časem depozice, bude tloušťka vrstvy růst. Je zde ovšem patrné, že k jisté shodě mezi depozičními řadami dochází. Největších hodnot tloušťek dosahovaly vrstvy všech řad při depozičním čase 2 minuty. Od tohoto času se tloušťka postupně snižuje. To je pravděpodobně způsobeno iontovým bombardem, který mohl „zhutňovat“ vrstvy popřípadě způsobovat jejich zpětné odprášení. Tomu odpovídá i největší rozdíl tloušťky 2 a 15 minutové depozice u řady C s největším předpětím na vzorku.

6.3 Hodnocení adheze vrstev – Scratch test

Pomocí scratch testu byla zjišťována adheze deponovaných uhlíkových vrstev. Měření probíhalo tím způsobem, že se pro každý vzorek uskutečnily na vzorku tři vryp. Zatěžující síla, působící vzrůstajícím způsobem na vrstvy, byla zvolena od 2 do 15 N. Jako první byla odečtena hodnota $Lc1$ a to tehdy, když došlo k porušení deponované vrstvy, jako druhá se odečítala hodnota $Lc2$ a to v okamžiku, kdy indentor zcela porušil vrstvu a dál působil silovým účinkem pouze na materiál substrátu (to bylo určeno podle dále se již neměnicí velikosti třecího koeficientu). Tyto hodnoty byly poté pro každý vzorek průměrovány a zpracovány v graf (Graf 6.11). Popsaný princip je vidět na obrázku (Obr. 6.23) pro jeden z vrypů na vzorku B3. Pro přehlednost velkého množství dat jsou data zpracována a uvedena souhrnně v grafu (Graf. 6.11).



Obr. 6.23 - Druhý vryp na vzorku B3.



Graf 6.11 - Adheze uhlíkových vrstev.

Z naměřených hodnot je evidentní, že uhlíkové vrstvy vytvořené v rámci této práce, mají poměrně nízké hodnoty adheze. Ve většině případů se začíná deponovaná vrstva porušovat již při působící síle okolo 5 N. Takto nízká hodnota je dána s velkou pravděpodobností velmi malou tloušťkou všech vrstev.

6.4 Vyluhovatelnost alergenních prvků

Při testování bariérových účinků uhlíkových vrstev bylo sledováno jaké množství alergenních prvků, v případě této práce hlavně niklu, se vyluhovalo po 30 dnech do zkušebního fyziologického roztoku. Příslušná norma ČSN EN 1811 povoluje jako přípustnou hranici výluhu niklu do 1 l zkušební roztoku pro prsteny $0,5\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{týden}$. Z hlediska potenciálního využití uhlíkových vrstev pro implantáty jsme použili hodnocení výluhu niklu až po jednom měsíci. Pro pouze orientační porovnání s povolenou hranicí pro vnější užití materiálů jsme vztáhnuli i naše hodnoty na jeden týden, ačkoliv jsme si vědomi, že proces vyluhování nebude v čase lineární záležitostí.

Tab. 6.11 - Výsledky z výluhů slepého vzorku čisté lékařské oceli (X) a vzorku s lakem (L). Aktivní plocha vzorku vždy 15 cm².

Slepý vzorek (X)			S lakem (L)		
Prvek	Koncentrace prvku [mg/l]	Koncentrace prvku [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{týden}$]		Koncentrace prvku [mg/l]	Koncentrace prvku [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{týden}$]
Cr	< 0,04	< 0,67		< 0,02	< 0,33
Cu	< 0,02	< 0,33		< 0,02	< 0,33
Fe	0,05	0,83		0,06	1
Mn	< 0,02	< 0,33		< 0,02	< 0,33
Mo	< 0,05	< 0,83		< 0,05	< 0,83
Ni	0,03	0,5		< 0,02	< 0,33

Z tabulky výluhů (Tab. 6.11), kde je porovnáván výluh slepého vzorku s výluhem vzorku zalakovaného, je patrné, že lak plní funkci, pro kterou byl použit a to tu, že dokázal zabránit vylučování především niklu ze substrátu do zkušební roztoku.

6.4.1 Vyluhovatelnost vzorků řady A

Tab. 6.12 - Výsledky z výluhů řady A

	A0	A1	A2	A3	A4
Prvek	Koncentrace prvku [mg/l]				
Ni	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,03
Prvek	Koncentrace prvku [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{týden}$]				
Ni	< 0,33	< 0,33	< 0,33	< 0,33	0,5

Z tabulky výluhů, kde jsou porovnávány uhlíkové vrstvy deponované pro podmínky řady A (Tab. 6.12), je zřejmé, že až na vrstvu A4 mají všechny bariérový účinek k pronikání niklu ze substrátu. Množství alergenního Ni bylo u všech těchto vrstev pod hranicí 0,02 mg/l, tj. pod $0,33\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{týden}$. U vrstvy A4 došlo bohužel k porušení laku na zakrytých částech, proto došlo i k vyššímu výluhu Ni.,

6.4.2 Vyluhovatelnost vzorků řady B

Tab. 6.4.2-1 Výsledky z výluhů řady B

	B0	B1	B2	B3	B4
Prvek	Koncentrace prvku [mg/l]				
Ni	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Prvek	Koncentrace prvku [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{týden}$]				
Ni	< 0,33	< 0,33	< 0,33	< 0,33	< 0,33

Z tabulky výluhů, kde jsou porovnávány uhlíkové vrstvy deponované pro podmínky řady B (Tab. 6.13), je zřejmé, že všechny vrstvy mají bariérový účinek, množství vyluhovaného alergenního Ni bylo u všech vrstev pod hranicí 0,02mg/l ($0,33\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{týden}$).

6.4.3 Vyluhovatelnost vzorků řady C

Tab. 6.4.3-1 Výsledky z výluhů řady C

	C0	C1	C2	C3	C4
Prvek	Koncentrace prvku [mg/l]				
Ni	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Prvek	Koncentrace prvku [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{týden}$]				
Ni	< 0,33	< 0,33	< 0,33	< 0,33	< 0,33

Z tabulky výluhů, kde jsou porovnávány uhlíkové vrstvy deponované pro podmínky řady C (Tab. 6.14), je zřejmé, že všechny vrstvy mají bariérový účinek, množství vyluhovaného alergenního Ni bylo u všech vrstev pod hranicí 0,02mg/l (0,33 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{týden}$).

7 Diskuze

Z přehledné tabulky (Tab. 6.15) je zřejmé, že z hlediska bariérové schopnosti DLC vrstev za námi definovaných podmínek vyhovuje již velmi tenká tloušťka (cca 50nm), aby se nikl přítomný v substrátu neuvolňoval do okolního fyziologického roztoku, v případě implantátů do okolní tkáně. Z čistého substrátu lékařské oceli AISI 316 L se po jednom měsíci vyluhovali $2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ do fyziologického roztoku. Pro porovnání v tzv. niklové normě ČSN EN 1811 je povolené množství uvolněného Ni pro prsteny $0,5\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{týden}$. Pokud bychom pro jednoduchost uvažovali lineární časový průběh, tak z použité lékařské oceli se uvolňuje množství niklu právě na povolené hranici $0,5\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{týden}$. Pro případ implantátů, které jsou ve styku s živou tkání a tělními tekutinami a jsou v těle pacienta desítky let, je toto množství alarmující. Naše uhlíkové vrstvy deponované metodou PECVD však byly schopné již od tloušťky cca 50nm vytvořit bariéru a snížit vyluhovatelnost Ni ze substrátu pod detekovatelnou hranici. U vzorku A4 došlo bohužel k porušení laku na zakrytých částech a proto u něj byl nalezen nikl o obsahu $2\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{měsíc}$ (Tab. 6.12).

Z hlediska dalších výsledků nebyl zaznamenán výrazný vliv rozdílného předpětí na vzorky. V případě vyššího předpětí (-800V oproti -700 a -750) se pouze projevila snižující se drsnost se zvyšující se dobou depozice. Protože po 2 minutách depozice klesala i tloušťka vrstvy, může jít o „zhutnění“ vrstvy díky iontovému bombardu. Ke snižování tloušťky vrstev docházelo i obou dalších depozičních řad. Ve všech případech řad s různým předpětím tloušťka rostla do 2 minut depozice a pak začala klesat. Jak již bylo zmíněno, mohlo to být způsobeno „zhutněním“ vrstvy nebo také zpětným odprašováním vrstev díky iontovému bombardu. Ze získaných výsledků však nelze působení jednotlivých vlivů rozlišit.

Z hlediska adheze vrstev nebyl pozorován téměř žádný rozdíl ani v závislosti na tloušťce vrstev ani na předpětí. Adheze vrstev nebyla vysoká, to se ale dalo předpokládat, proto se v praxi stále řeší nejvhodnější podmínky čištění substrátu a použití různých mezivrstev či mezivrstev. Cílem diplomové práce však bylo sledovat především bariérovou schopnost uhlíkových vrstev.

Z hlediska morfologie vrstev se opět nijak výrazně neprojevil vliv předpětí ani doby depozice. To dokazují jak snímky AFM tak snímky SEM. Na uvedených snímcích jsou velmi dobře vidět zrna substrátu, která se postupně pokrývají uhlíkovou vrstvou, což dokazují EDS analýzy. Z hlediska integrity povrchu uhlíková vrstva byla celistvá a kopírovala strukturu materiálu substrátu ve všech případech depozic.

Na povrchu vzorků pokrytých uhlíkovou vrstvou výrazně klesají prvky obsažené v substrátu a silně stoupá obsah uhlíku. EDS analýza však ze své podstaty stanovuje chemické složení povrchu cca do tloušťky $2\mu\text{m}$, proto se ve všech případech ve výsledcích projevuje chemické složení substrátu.

Tab. 7.1 – Souhrnná tabulka naměřených výsledků

										EDS analýza [Wt%]			Wyluhovatelnost niklu
Příkon [W]/ Předpětí[V] / Řada	Označení	Čas [min]	Ra [nm]	RMS [nm]	Tloušťka [nm]	Cr	Ni	C					[µg/cm ² /měsíc]
Čistý vzorek	AISI 316L	0	95	123	0	16,6	9,8	3,5		16,6	9,8	3,5	2,0
160/-700/B	B0	1	102	118	75	15,9	9,4	7,8		15,9	9,4	7,8	<1,3
	B1	2	107	136	270								<1,3
	B2	5	115	148	180								<1,3
	B3	10	144	178	130								<1,3
	B4	15	163	204	100	10,9	6,1	38,2		10,9	6,1	38,2	<1,3
180/-750/A	A0	1	119	152	49	15,9	9,4	7,9		15,9	9,4	7,9	<1,3
	A1	2	125	179	180								<1,3
	A2	5	111	141	150								<1,3
	A3	10	141	175	110								<1,3
	A4	15	142	186	96	11,6	6,5	33,9		11,6	6,5	33,9	2,0
200/-800/C	C0	1	135	170	67	15,9	9,3	7,7		15,9	9,3	7,7	<1,3
	C1	2	149	185	230								<1,3
	C2	5	150	192	210								<1,3
	C3	10	127	167	170								<1,3
	C4	15	128	169	120	11,4	6,4	35,3		11,4	6,4	35,3	<1,3

8 Závěr

Stanovené cíle diplomové práce byly ve všech bodech splněny. Materiál lékařské oceli AISI 316 L byl zpracován tak, aby na něj mohly být deponovány tenké uhlíkové vrstvy. Pomocí různých procesních podmínek (v mém případě velikost předpětí a doba depozice) byly vytvořeny vrstvy s tloušťkami od 50 do 280nm. Vrstvy byly celistvé a kopírovaly strukturu substrátu. Tyto vrstvy byly testovány na bariérovou schopnost, ve které uspěly, což byl pro mě hlavní cíl diplomové práce. Prokázání bariérového účinku vrstev již při tloušťce cca 50nm je pádným důkazem pro to, aby bylo v oblasti bariérových schopností tenkých vrstev provedeno mnohem více testů a pokusů, které by mohli dále rozvinout tuto tematiku. Pro budoucí výzkum v oblasti bariérových schopností tenkých vrstev přikládám zde poznatky získané během této práce, které by mohly napomoci v dalších experimentech.

V případě substrátového materiálu doporučuji, aby rozměry vzorků co nejvíce korelovali s rozměry zkušebních nádob, bude tím umožněno použití menšího množství zkušebního roztoku na jednotku plochy a výsledky koncentrace z výluhu tak budou přesnější.

Dále bych chtěl doporučit dlouhodobé testování vyluhovatelnosti niklu. To že mají DLC vrstvy bariérovou schopnost bylo prokázáno výsledky této práce. Testy však z časového důvodu byly prováděny jen po jednom měsíci. Pro výzkum zaměřený přímo pro aplikační využití na tělní implantáty, bylo by přínosné, kdyby byly testy vyluhovatelnosti provedeny pro časový úsek jednoho roku, případně déle s pravidelnou kontrolou v kratších intervalech.

Je zarážející, kolik finančních prostředků se vynaloží na výzkum tenkých vrstev, které jsou poté využívány například v automobilovém průmyslu, v kosmonautice, pro vysokootáčkové stroje, turbíny atd. Naproti tomu na výzkum aplikací nanovrstev v medicíně se vynaloží finančních prostředků daleko méně. Slibné výsledky této práce v otázce bariérových účinků napovídají, že by měla být této tematice věnována daleko větší pozornost. Pevně doufám, že se bude ve výzkumech tenkých uhlíkových vrstev pro využití v medicíně pokračovat a že se brzy dočkáme zajímavých aplikací, které lidstvu prospějí ve velkém měřítku.

9 Seznam použité literatury

- [1] KLUIBER, Z., *Moderní směry ve fyzice – Modern Topics in physics*, Praha, ARSCI 2003, ISBN 80-86078-28-0.
- [2] CHEN, F.F., *Úvod do fyziky plazmatu*, Academia, Praha 1984, ISBN Neuvedeno
- [3] PLAZMA [cit. 23.11.2014], dostupné na <https://cs.wikipedia.org/wiki/Plazma>
- [4] KOLEKTIVNÍ CHO VÁNÍ [cit. 23.11.2014],
dostupné na <http://www.ufa.cas.cz/html/climaero/topics/iono/definice.html>
- [5] PLAZMOVÉ TECHNOLOGIE [cit. 23.11.2014],
dostupné na <http://www.aldebaran.cz/zvuky/blyskani/docs/05.html>
- [6] KELLY, J. et. al. Historical roots and current perspectives, *The Journal of Prosthetic Dentistry*. 1996, vol. 75, issue 1, s. 18-32,
Dostupné na <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022391396904138>
- [7] BEST, S.M.. et. al. Bioceramics: Past, present and for the future. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008, vol. 28, issue 7, s.1319-1327 [cit. 17.2.2015],
Dostupné na <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221907005961>
- [8] HOLASOVÁ, Š., *Výroba biokeramiky*. Bakalářská práce : Universita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, 2012 [cit 27.11.2014],
Dostupné na: http://dspace.upce.cz/bitstream/10195/47553/2/HolasovaS_VyrobaBiokeramiky_PH_2012.pdf
- [9] MIKULÍKOVÁ, Z., *Degradace biomateriálů v modelovém fyziologickém prostředí*, VUT v Brně, Fakulta chemická, 2008 [cit. 17.11.2014],
Dostupné na: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=6012
- [10] DEFINICE PLAZMATU [cit. 21.11.2014],
dostupné na http://ufmi.ft.utb.cz/texty/plazmochemie/PCH_02.pdf
- [11] KASIOPEA [online cit 8.12.2014],
dostupné na <http://mispensamientos-buda.blogspot.cz/2010/09/casiopea.html>
- [12] STUHOVÝ BLESK [cit. 9.7..2014], dostupné na <http://fyzmatik.pise.cz/1539-stuhovy-blesk.html>
- [13] KRČMA, F., *Plazma za sníženého tlaku, vlastnosti a aplikace*, Fakulta chemická VUT v Brně.[cit. 8.12.2014],

dostupné na http://www.vakspol.cz/lsvt06/krcma_lsvt06.pdf

[14] ŘÍPA, M., *Termojaderná fúze*, Ústav fyziky plazmatu AV ČR, [cit. 8.12.2014], dostupné na <http://www.materialy21.cz/termojaderna-fuze>

[15] WERNER VON SIEMENS [cit. 8.12.2014],

dostupné na <http://www.werner-von-siemens-schule-wiesbaden.de/48.html>

[16] WILLIAM CROOKES [cit. 6.10.2014],

dostupné na <http://what-when-how.com/scientists/crookes-sir-william-1832-1919-english-physicist-chemist-scientist/>

[17] TENKÉ VRSTVY [cit. 24.11.2014],

dostupné na http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf

[18] NOVÁK, P., *Mechanické a tribologické vlastnosti tenkých uhlíkových vrstev obsahujících vybrané kovy*, disertační práce, ZUP [cit. 24.11.2014], dostupné na https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/handle/11025/5443/petr_novak_disertacni_prace_2012.pdf?sequence=1

[19] EKRT, O., *Technologie a vlastnosti tenkých vrstev, tenkovrstvé senzory*, VŠCHT v Praze, [cit. 8.12.2014], dostupné

http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/05_TechnologieCVD_%20PVD_PECVD_MOVPE_MBE.pdf

[20] METODY DEPOZICE POVLAKŮ – CVD, [cit. 8.12.2014],

dostupné na http://fyzika.fs.cvut.cz/subjects/fzmt/lectures/FZMT_7.pdf

[21] GÜNZEL, M., *Metody depozice tenkých vrstev pomocí nízkoteplotního plazmatu*, diplomová práce, Jihočeská univerzita, [cit. 18.11.2014],

dostupné na http://theses.cz/id/dywyo1/Diplomov_prce.pdf

[22] KOUTECKÝ, J., *Fotokatalytické vlastnosti plazmově připravovaných tenkých vrstev TiO₂*, bakalářská práce, Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní, Katedra materiálů.

[23] VYSLOUŽIL, F., *Fyzikální metody nanášení tenkých vrstev*, [cit. 18.11.2014], dostupné

na http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/03_Fyzikalni_20metody_nanaseni_tenkyh_vrstev.pdf

[24] HÁJKOVÁ, P., *Fotokatalytické účinky TiO₂ vrstev připravovaných plazmochemickou depozicí z plynné fáze (PECVD)*, Disertační práce, v Liberci 2003

[25] FOTOKATALÝZA, [cit. 9.12.2014],

dostupné na http://movilab.org/index.php?title=Code_Source_de_Mosquito_Trap

- [26] KUMARA, S. et. al. Versatile microwave PECVD technique for deposition of DLC and other ordered carbon nanostructures, *Vacuum* 63(2001) str.433-439, [cit.16.11.2014], dostupné na http://ac.els-cdn.com/S0042207X01003621/1-s2.0-S0042207X01003621-main.pdf?_tid=541d4b68-8065-11e4-b752-00000aabb0f6c&acdnat=1418213522_6659fd1503ee8ac0ee12d1602d040b4b
- [27] MWPECVD, [cit. 9.12.2014], dostupné na <http://www.minimalab.it/pecvd.html>
- [28] BALLUTAUD, J., *Study of radio-frequency plasma deposition of amorphous silicon for the improvement of solar cell production.*, doktorská práce, SECTION DE PHYSIQUE, ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, 2004, [cit. 13.12.2014], dostupné na http://infoscience.epfl.ch/record/33375/files/EPFL_TH2900.pdf
- [29] DLC VRSTVY, *Občasní Povrcháři*, [cit.16.11.2014], dostupné na http://www.povrchari.cz/kestazeni/201005_povrchari.pdf
- [30] MEDIN, [cit. 20.11.2014], dostupné na www.medin.cz
- [31] ZUBNÍ IMPLANTÁTY, [cit. 18.11.2014], dostupné na http://www.exte-brno.cz/zubni-implantaty-titanove_brno_cz
- [32] IN VITRO, [cit. 13.12.2014], dostupné na <http://www.ivt-consulting.com/indexus.html>
- [33] IN VIVO, [cit. 13.12.2014], dostupné na <http://e-eh.org/journal/view.php?viewtype=pubreader&number=60#!po=53.5714>
- [34] SOSNOVÁ, M., *Kluzné vrstvy a metody hodnocení adhezivně-kohezivního a tribologického chování.*, FRVS zpráva, ZUP, 2006, [cit. 2.1.2015], dostupné na http://www.ateam.zcu.cz/FRVS_zprava_dalsi_studium_sosnova.pdf
- [35] WEISS, Z. et. al. *Nanostruktura uhlikatých materiálů.* Repronis Ostrava., 2005. ISBN 80-7329-083-9.
- [36] HOLMBERG, K. – MATTHEWS, A., *Coating tribology*, Elsevier Science Ltd, 1998. Str.197-220.
- [37] BHARAT BUSHAN, B.K. GUPTA, *Handbook of tribology*, Krieger Pub Co, 1997, Str. 14.103-14.113.
- [38] KEUDELL A., Formation of polymer-like hydrocarbon films from radical beams of methyl and atomic hydrogen. *Thin Solid Films* 402. 2002. Str. 1–37.
- [39] SAITO K. Properties and electron field emission of highly resistive and transparent polymer-like a-C:H, *Journal of NonCrystalline Solids* 266 - 269. 2000. Str. 788 - 792.

- [40] ROBERTSON J., Deposition mechanisms for promoting sp^3 bonding in diamond-like carbon., *Diamond and Related Materials*, Volume 2, Issues 5-7, 13 April 1993, Str. 984-989.
- [41] GRILL A., Plasma-deposited diamondlike carbon and related materials., *Plasma processing*, Volume 43, 1/2. 1999
- [42] ALERGIE, [cit. 26.12.2014],
dostupné na <http://www.alergie.name/alergie-na-kovy/>
- [43] LOKVENC, M., *Studium biokeramických materiálů pro dentální aplikace*, bakalářská práce, VUT Brno, 2013, [cit. 26.12.2014], dostupné na https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=67513
- [44] ZDRAVOTNICTVÍ MEDICÍNA, [cit. 5.1.2015],
dostupné na <http://zdravi.e15.cz/clanek/priloha-lekarske-listy/kontakti-dermatitida-160295>
- [45] BRAUN NOVINY, [cit. 5.1.2015],
dostupné na <http://braunoviny.bb Braun.cz/clanky/alergicke-reakce-v-ortopedii-podcenovane-riziko/>
- [46] ALERGIE NA KOVY, [cit. 5.1.2015],
dostupné na <http://www.klinikum.uni-muenchen.de/Klinik-und-Poliklinik-fuer-Dermatologie-und-Allergologie/de/index.html>
- [47] VAVŘÍK P. et.al. *Endoprotéza kolenního kloubu průvodce obdobím operace, rehabilitací a dalším životem*, Praha: Triton 2005, 35 s. ISBN 8072545493
- [48] GEETHA M., SINGH A.K., ASOKAMANI K., GOGIA A.K., *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants* [cit. 20.4.2015],
Dostupné na http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TX14V47C931&_user=10&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&view=c&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=61a3456b349ff1c43627004a2934add3
- [49] PAVELKA T., *VYUŽITÍ TECHNOLOGIE RP A PŘESNÉHO LITÍ PRO ODLITKY Z OBLASTI LÉKAŘSTVÍ*, bakalářská práce, Fakulta strojního inženýrství VUT Brno, 2008, [cit. 26.4.2015],
dostupné na https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=17552
- [50] KUBÍNEK, R., *Moderní mikroskopické metody*, [cit. 20.12.2011],
dostupné na <http://exfyz.upol.cz/didaktika/oprlz/mmm.pdf>

- [51] ECKERTO VÁ, L.; FRANK, L.: *Metody analýzy povrchů - Elektronová mikroskopie a difrakce* 1. vyd., Praha, Academia 1996
- [52] KUBÍNEK, R. A KOL.: *Mikroskopie skenující sondou* 1. vyd., Olomouc, UP 2003
- [53] VŮJTEK, M., et.al, *Nanoskopie*, Univerzita Palackého Olomouc, 2012[cit.1.5.2015], dostupné na <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/nanoskopie.pdf>
- [54] LUIS DE BROGLIE, [cit. 3.5.2015] dostupné na http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1929/broglie-bio.html
- [55] CHVÁTALOVÁ L., *Elektronové mikroskopy*, prezentace Fakulta chemie VUT Brno, [cit.1.5.2015], dostupné na http://www.fch.vutbr.cz/~zmeskal/obring/presentace_2003/20_elektronove_mikroskopy.pdf
- [56] ŠAFÁŘOVÁ K., *Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie*, Centrum pro výzkum nanomateriálů, Olomouc, [cit. 2.1.2015], dostupné na http://nanosystemy.upol.cz/upload/18/safarova_sem.pdf
- [57] EDX ANALYZA, [cit. 3.5.2015], dostupné na <http://www.kmt.tul.cz/laboratore.htm>
- [58] EDS ANALYSES PRINCIPLE, [cit. 4.5.2015], dostupné na <http://alloytester.com/how-handheld-xrf-analyzers-work-alloy-grade-identification-alloy-grade-verification>
- [59] FOŘT, T., *Charakterizace nanostruktur PVD a CVD technologiemi*, Doktorská práce, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav mikroelektroniky, VUT v Brně, 2009, [cit.8.5.2015], dostupné na http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=20198
- [60] SEM SCHÉMA, [cit.8.5.2015], dostupné na <http://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>
- [61] VODIČKOVÁ,V., *Metody studia struktury*, PDF přednáška ELEKTRONOVÁ MIKROANALÝZA, KMT TUL v Liberci , 2014.
- [62] SCRATCH TEST, [cit.8.5.2015], dostupné na <http://www.mmspektrum.com/clanek/mereni-vlastnosti-povlaku-na-nastrojich.html>
- [63] SCRATCH TEST 2, [cit. 8.5.2015], dostupné na https://vscht.cz/kat/download/lab2_charakteristika_povrchu_vrstev.pdf

[64] ICP-EOS, [cit. 9.5.2015],

dostupné

na

file:///E:/Users/Jendafb/Desktop/Diplomov%C3%A1%20pr%C3%A1ce/icpeos/ICP-OES%20%E2%80%93%20Wikipedie.html

[65] ICP, [cit. 9.5.2015],

dostupné

na

http://hpst.cz/sites/default/files/uploaded_files/icp-oes_700_cz_10-2013.pdf

[66] SPEKTROMETRIE, [cit. 9.5.2015]

dostupné na <http://www.bas.cz/leeman/prodigy.php>

[67] ICP-EOS CXI TUL, [cit. 9.5.2015],

dostupné

na

<https://lcs.cxi.tul.cz/pristroj/spektrometr-icp-oes-perkin-elmer-optima-2100-dv>

[68] NC TABULOVÉ NŮŽKY, [cit. 11.5.2015],

dostupné

na

http://www.formetal.cz/popis/tabulove_nuzky_durma_ms.html